



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université M'hamed Bougara Boumerdes

Faculté des Sciences – Département de Chimie

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par :

M^{elle} AILANE Besma

M^{elle} HADDAD Yasmine

Thème

**Valorisation des adsorbants à base des déchets
alimentaires dans la dépollution des eaux**

Devant le jury :

Le : 24/10/2020

Mr HAMIDOUCHE Fahim	Maitre de Conférences B- FS-UMBB	Président
Mr ABBAS Moussa	Maitre de Conférences A- FS-UMBB	Promoteur
Mme HARRACHE Zahia	Maitre Assistante A- FS-UMBB	Examinatrice

Année universitaire : 2019/2020

N° d'ordre : /2019/2020



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université M'hamed Bougara Boumerdes
Faculté des Sciences – Département de Chimie

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par :

M^{elle} AILANE Besma

M^{elle} HADDAD Yasmine

Thème

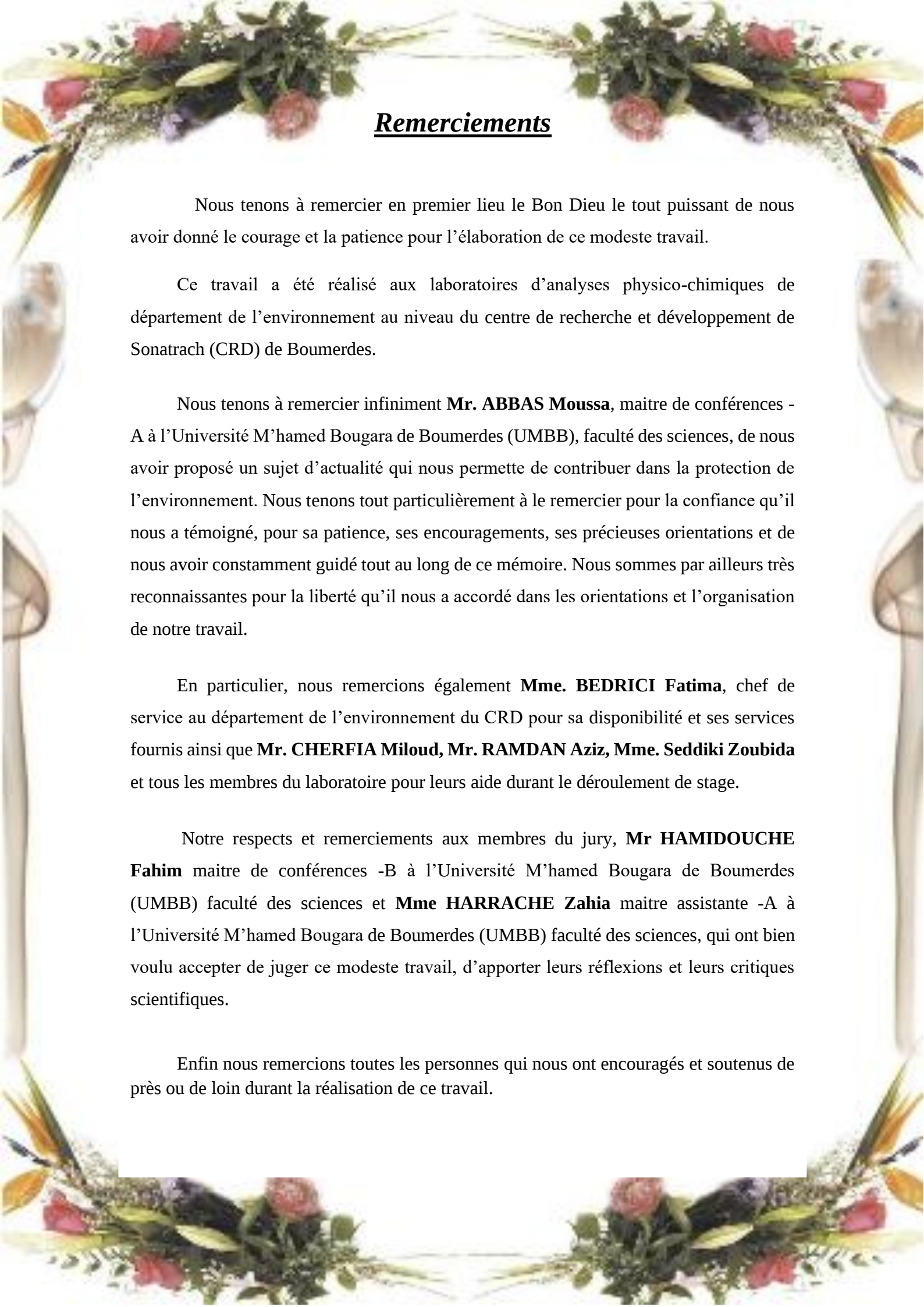
**Valorisation des adsorbants à base des déchets
alimentaires dans la dépollution des eaux**

Devant le jury :

Le : 24/10/2020

Mr HAMIDOUCHE Fahim	Maitre de Conférences B- FS-UMBB	Président
Mr ABBAS Moussa	Maitre de Conférences A- FS-UMBB	Promoteur
Mme HARRACHE Zahia	Maitre Assistante A- FS-UMBB	Examinatrice

Année universitaire : 2019/2020



Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu le Bon Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour l'élaboration de ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé aux laboratoires d'analyses physico-chimiques de département de l'environnement au niveau du centre de recherche et développement de Sonatrach (CRD) de Boumerdes.

Nous tenons à remercier infiniment **Mr. ABBAS Moussa**, maitre de conférences - A à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdes (UMBB), faculté des sciences, de nous avoir proposé un sujet d'actualité qui nous permette de contribuer dans la protection de l'environnement. Nous tenons tout particulièrement à le remercier pour la confiance qu'il nous a témoigné, pour sa patience, ses encouragements, ses précieuses orientations et de nous avoir constamment guidé tout au long de ce mémoire. Nous sommes par ailleurs très reconnaissantes pour la liberté qu'il nous a accordé dans les orientations et l'organisation de notre travail.

En particulier, nous remercions également **Mme. BEDRICI Fatima**, chef de service au département de l'environnement du CRD pour sa disponibilité et ses services fournis ainsi que **Mr. CHERFIA Miloud**, **Mr. RAMDAN Aziz**, **Mme. Seddiki Zoubida** et tous les membres du laboratoire pour leurs aide durant le déroulement de stage.

Notre respects et remerciements aux membres du jury, **Mr HAMIDOUCHE Fahim** maitre de conférences -B à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdes (UMBB) faculté des sciences et **Mme HARRACHE Zahia** maitre assistante -A à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdes (UMBB) faculté des sciences, qui ont bien voulu accepter de juger ce modeste travail, d'apporter leurs réflexions et leurs critiques scientifiques.

Enfin nous remercions toutes les personnes qui nous ont encouragés et soutenus de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.



Dédicaces

*Avant toute chose je remercie le bon **DIEU** le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail, fruit de mes années de dur labeur.*

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents

*A mes chères parents, la lumière qui me montre le chemin quand je me sens perdue, mon père **HOCINE** et ma mère **FATIHA**, aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous ne cessez de consentir depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consenti pour mon éducation et ma formation.*

Mes chers frères

*A mes chers frères **WALID** et **MOHAMED** qui m'ont toujours encouragé et qui étaient toujours présents pour moi. En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.*

A la mémoire de :

- Mes grands-pères et mes grands-mères
- Mon oncle **AHCEN**

A toute ma famille et mes proches.

A tous les gens que j'aime et qui m'aime.

« La réussite c'est obtenir ce que l'on veut et le bonheur c'est apprécier ce que l'on obtient ».

H. Jackson Brown

Besma

Dédicaces

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, grâce à **DIEU** tout puissant.*

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

Mes très chers parents

*A mes très chers parents, source de mon bonheur, mon père **LOUNES** et ma mère **ZAINEB**, en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation, qui m'ont toujours aidé et guidé vers le chemin de la réussite.*

*A la lumière de mes yeux, ma très chère sœur **AMIRA**, que **DIEU** me la garde et la protège.*

*A mon neveu **MOHAMED AMINE** que j'aime très fort.*

A tous mes camarades de master.

A toute ma famille, mes proches et mes amis, que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin.

« La réussite est l'accumulation d'échecs, d'erreurs, de faux départs, de confusion et la volonté de continuer malgré tout ».

NICK Gleason

Pasmine

Liste des abréviations

- q_t (mg. g⁻¹)** : Quantité de soluté adsorbé à un l'instant t par unité de masse de l'adsorbant.
- q_e (mg. g⁻¹)** : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant.
- $q_{\max}$ (mg. g⁻¹)** : Quantité maximale de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant.
- q_m (mg. g⁻¹)** : Capacité d'adsorption maximale par unité de masse de l'adsorbant.
- t (min)** : Temps.
- K_1 (min⁻¹)** : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.
- K_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹)** : Constante de vitesse d'une cinétique de pseudo-second ordre.
- K_f (cm.s⁻¹)** : Coefficient de diffusion externe.
- K_{ind} (mg.g⁻¹.min^{-1/2})** : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.
- K_L (L.mg⁻¹)** : Constante de Langmuir.
- K_a** : Constante de vitesse d'adsorption.
- K_d** : Constante de vitesse de désorption.
- K_F (L.g⁻¹)** : Constante associée à la capacité d'adsorption.
- K_E (L.mg⁻¹)** : Constante d'équilibre d'Elovich.
- K** : Constante de l'équation BET.
- K_D** : Coefficient de distribution.
- C_0 (mg. L⁻¹)** : Concentration initiale de la solution.
- C_t (mg. L⁻¹)** : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution.
- C_e (mg. L⁻¹)** : Concentration résiduelle à l'équilibre de la solution.
- C (mg. g⁻¹)** : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.
- V (L)** : Volume de la solution.
- V_m (cm³.g⁻¹)** : Volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche.
- V_{ads}** : Volume du gaz adsorbé sous pression P .
- V_M** : Volume molaire des gaz parfaits (22.4 L.mol⁻¹ dans les conditions normales de température et de pression).
- v** : vitesse d'agitation (trs.m⁻¹).
- P (mm Hg)** : Pression de l'azote à l'équilibre.
- P_0 (mm Hg)** : Pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K.
- $\lambda_{\max}$ (nm)** : Longueur d'onde d'absorption maximale.
- A** : Absorbance.
- I_0** : Intensité de la radiation incidente.
- I** : Intensité de la radiation après la traversée de la flamme.
- ϵ (L.cm⁻¹.mol⁻¹)** : Coefficient d'extinction du chromophore.
-

l (cm) : Trajet optique.

m (g) : Masse de l'adsorbant.

X (mg) : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre.

b_T et A_T : Constantes de l'isotherme de Temkin.

R (8.314 J. K⁻¹.mol⁻¹) : Constante des gaz parfaits.

T (K) : Température absolue.

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

B : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

S_L : Surface spécifique de Langmuir.

S_{BET} : Surface spécifique de BET.

ΔH° (J.mol⁻¹) : Variation de l'enthalpie standard.

ΔG° (J.mol⁻¹) : Variation de l'enthalpie libre standard.

ΔS° (J.mol⁻¹. K⁻¹) : Variation de l'entropie standard.

E_a (J.mol⁻¹) : Energie d'activation.

C : Constante caractéristique du système gaz-solide.

σ : Aire d'encombrement superficiel de la molécule du gaz adsorbé.

N (6,025.10²³ molecule.mol⁻¹) : Nombre d'Avogadro.

d : Distance interréticulaire entre les plans diffractant.

θ : Angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

pH_{zpc} : pH isoélectrique.

pH : Pouvoir en hydrogène.

pH_{libre} : pH libre.

H (%) : Taux d'humidité.

E (%) : Teneur en eau.

C (%) : Taux de cendre.

ϵ (μs) : Conductivité.

$P.A.F$ (%) : Perte au feu.

ϕ : Granulométrie (μm).

ETM : Eléments en Traces Métalliques

POA : Procédés d'Oxydation Avancés.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

IUPAC : Union International de la Chimie Pure et Appliquée.

RC : Rouge Congo.

SDS : DodécylSulfate de Sodium.

CA : Charbon Actif.

CAA : Charbon Actif traité par l'Acide.

CAB : Charbon Actif traité par la Base.

NATA : Noyau d'Abricot Traité par l'Acide.

COV: Composés Organiques Volatils.

FX: Fluorescence X.

DRX : Diffraction des Rayons X.

M.E.B : Microscope Electronique à Balayage.

B.E.T : Brunauer-Emmett et Teller.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

RMSE, SSE et X2 : Paramètres de calcul des erreurs statistiques, respectivement : Racine de l'erreur quadratique moyenne ; Somme des carrés des résidus et Khi-carré.

R² : Coefficient de corrélation.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
CHAPITRE.II GENERALITES SUR L'ADSORPTION		
Figure II.1	Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.	22
Figure II.2	Différentes isothermes d'adsorption en phase liquide.	23
Figure II.3	Courbe illustrant le modèle de Langmuir.	25
CHAPITRE.III ELABORATION ET CARACTERISATION DES ADSORBANTS		
Figure III.1	Etapas de synthèse du charbon actif.	38
CHAPITRE.IV RESULTATS ET DISCUSSION		
Figure IV.1	Diffractogrammes des RX de CAA et CAB.	46
Figure IV.2	Spectre FTIR des charbons actifs élaborés CAB et CAA.	47
Figure IV.3	Micrographie par l'analyse MEB du CAB.	48
Figure IV.4	Représentation graphique des résultats quantitatifs de CAB.	48
Figure IV.5	Micrographie par Analyse MEB du CAA.	49
Figure IV.6	Représentation graphique des résultats quantitatifs de CAA.	50
Figure IV.7	Variation du pH_f en fonction du pH_i de CAB et CAA.	51
Figure IV.8	Variation du pH en fonction du temps de CAA et CAB.	52
Figure IV.9	Variation du pH en fonction de la dose de CAA et CAB.	52
Figure IV.10	Effet de la concentration initiale du colorant RC et du temps de contact sur la capacité d'adsorption.	55
Figure IV.11	Effet du pH sur l'adsorption du RC.	55
Figure IV.12	Effet de la taille de l'adsorbant sur la rétention du colorant RC.	56
Figure IV.13	Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption.	56
Figure IV.14	Effet de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption.	57
Figure IV.15 (a)	Isothermes dans les conditions optimales à 25 °C.	58
Figure IV.15 (b)	Isothermes dans les conditions optimales à 65 °C.	58
Figure IV.16	Modélisation selon le modèle de Freundlich.	59
Figure IV.17	Modélisation selon le modèle de Temkin.	59
Figure IV.18	Modélisation selon le modèle d'Elovich.	59
Figure IV.19	Modélisation selon le modèle de Dubinin-R.	60
Figure IV.20	Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.	61
Figure IV.21	Modèle cinétique pseudo-second ordre.	61
Figure IV.22	Modèle de diffusion intra-particules.	62
Figure IV.23	Effet de la température sur la capacité d'adsorption.	63
Figure IV.24	Courbe de détermination des grandeurs thermodynamiques.	63

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
CHAPITRE.I GENERALITES SUR LES POLLUANTS		
Tableau I.1	Sources des métaux lourds présents dans l'environnement.	6
Tableau I.2	Normes de rejet des métaux lourds dans les eaux industrielles (1992).	7
Tableau I.3	Normes de rejet d'effluents en Algérie (1993).	7
Tableau I.4	Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable (2000).	7
Tableau I.5	Principaux groupes chromophores et auxochromes.	9
Tableau I.6	Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.	10
Tableau I.7	Principales caractéristiques physico-chimiques du colorant RC.	13
CHAPITRE.II GENERALITES SUR L'ADSORPTION		
Tableau II.1	Comparaison des deux types d'adsorption.	17
Tableau II.2	Différentes formes de l'équation de Langmuir.	25
CHAPITRE.III ELABORATION ET CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS		
Tableau III.1	Avantages et inconvénients du charbon en poudre.	32
Tableau III.2	Répartition des pores d'un adsorbant.	33
CHAPITRE.IV RESULTATS ET DISCUSSION		
Tableau IV.1	Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%).	45
Tableau IV.2	Composition minéralogique des charbons CAA et CAB.	46
Tableau IV.3	Position et identification probable des bandes observées des CAB et CAA.	47
Tableau IV.4	Pourcentages massiques des éléments du CAB.	49
Tableau IV.5	Pourcentages massiques des éléments du CAA.	50
Tableau IV.6	Caractéristiques physico-chimiques des CAA et CAB.	53
Tableau IV.7	Valeurs optimales des différents paramètres.	57
Tableau IV.8	Résultats de la modélisation de l'isothermes aux températures 25°C et 65°C.	60
Tableau IV.9 (a)	Résultats relatifs aux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre.	62
Tableau IV.9 (b)	Résultats relatifs aux modèles cinétiques de la diffusion intra-particules.	62
Tableau IV.10	Valeurs des grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption du RC.	64
Tableau IV.11	Etude comparative des paramètres analytiques de l'adsorption du RC.	64

Résumé

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. Elle représente la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains ; animaux ; plantes et les microorganismes. A cause des rejets industriels non contrôlés, la qualité des eaux dans le monde a connu une grande détérioration ces dernières années. La pollution des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures ; phénols ; colorants...etc.) ou agricole (pesticides ; engrais...etc.) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Plusieurs techniques sont utilisées pour la dépollution de ces eaux contaminées parmi lesquels on peut citer : le procédé d'oxydation avancé POA ; techniques membranaires ; précipitation ; adsorption ...etc. La technique d'adsorption semble la plus adaptée grâce à sa facilité de mise en œuvre à l'échelle du laboratoire et son efficacité, mais cette dernière nécessite l'utilisation des charbons actifs commerciaux présentant de grande surface spécifique.

Dans le cas de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des adsorbants à base des coquilles des noix par différentes activations, plusieurs techniques de caractérisations sont utilisées afin de déterminer les caractéristiques physicochimiques des adsorbants élaborés tel que : Diffraction des rayons X ; Fluorescence X ; Spectroscopie Infra rouge et la Microscopie électronique à balayage.

L'objectif visé par cette étude est de valoriser ces adsorbants élaborés dans l'élimination des polluants organiques (colorants) et minéraux (métaux lourds), la première étape consiste à l'étude de l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption, suivi par des modélisations des cinétiques et des isothermes, puis la détermination de la capacité d'adsorption maximale pour effectuer une étude comparative par rapport aux des résultats déjà existants dans la littérature. Enfin la détermination des grandeurs thermodynamiques (ΔH^0 ; ΔS^0 ; ΔG^0) pour la prévision de la nature du processus et du mécanisme d'adsorption.

En absence des tests expérimentaux, vu les conditions sanitaires, nous avons opté pour l'utilisation d'un colorant Rouge Congo étudié par Mr Abbas et publié dans la banque de données Elsevier (**Journal Process Safety and Environment Protection IF 3.5**) pour expliquer et atteindre notre objectif.

Mots-Clés : Adsorption ; isothermes ; modélisation ; cinétique ; Rouge Congo ; coquilles des noix.

Summary

Water is the central element of all socio-economic processes, whatever the stage of development of the society. It is the most important raw material on our planet; for humans; animals; plants and microorganisms. Due to uncontrolled industrial discharges, the quality of water in the world has deteriorated greatly in recent years. The pollution of water by certain chemical products of industrial origin (hydrocarbons; phenols; dyes...etc.) or agricultural (pesticides; fertilizers...etc.) constitutes a source of environmental degradation and is currently causing of particular interest internationally.

Several techniques are used for the decontamination of these contaminated water, including: the advanced POA oxidation process, membrane techniques, precipitation, adsorption.... etc. The adsorption technique seems the most suitable because of its ease of implementation and its efficiency, but the latter requires the use of commercial activated carbons having a large specific surface. In the case of work, we are interested in the development of adsorbents based on walnut shells, different characterization techniques: X-ray diffraction, X-ray fluorescence, Infra-red spectroscopy and the scanning electron microscope are used to determine the physicochemical characteristics of the adsorbents produced.

The objective of this study is to enhance these adsorbents developed in the elimination of organic pollutants (dyes) and minerals (heavy metals), the first step consists in studying the influence of certain parameters on the capacity of adsorption followed by modeling of kinetics and isotherms then the determination of the maximum adsorption capacity to carry out a comparative study with respect to the results existing in the literature. Finally, the determination of thermodynamic quantities (ΔH^0 ; ΔS^0 ; ΔG^0) for predicting the nature of the process.

In the absence of these practical tests given the sanitary conditions, we opted for the use of a Congo red dye studied by Mr Abbas and published in the journal Elsevier (Process Safety and Environment Protection IF 3.5) to explain and achieve our goal.

Keywords: Adsorption; isotherms; modeling; kinetics; Congo red and nut shells.

ملخص

الماء هو العنصر الأساسي في جميع العمليات الاجتماعية والاقتصادية، مهما كانت درجة تطور المجتمع. يعتبر أهم مادة خام على كوكبنا بالنسبة للإنسان والحيوان والنبات والكائنات الحية الدقيقة. بسبب التصريفات الصناعية غير المنضبطة، تدهورت جودة المياه في العالم بشكل كبير في السنوات الأخيرة. يشكل تلوث المياه بمنتجات كيميائية معينة ذات أصل صناعي (الهيدروكربونات، الفينولات، الأصباغ... إلخ) أو زراعي (المبيدات الحشرية، الأسمدة،... إلخ) مصدرًا للتدهور البيئي وهو ما يثير حاليًا اهتمامًا خاصًا على المستوى الدولي.

تُستخدم عدة تقنيات لإزالة التلوث من هذه المياه الملوثة، بما في ذلك: عملية الأكسدة المتقدمة POA، وتقنيات الأغشية، والترسيب، والامتصاص، وما إلى ذلك، ويبدو أن تقنية الامتزاز هي الأنسب بسبب سهولة التنفيذ وكفاءته، لكن هذا الأخير يتطلب استخدام الكربون المنشط التجاري ذي السطح المحدد الكبير. في حالة العمل، اهتمنا بتطوير مواد ماصة تعتمد على قشور الجوز، عن طريق استخدام تقنيات مختلفة: حيود وفلورة الأشعة السينية، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، والمجهر الإلكتروني الماسح لتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الماصة المنتجة. الهدف من هذه الدراسة هو تعزيز هذه المميزات المطورة في التخلص من الملوثات العضوية (الأصباغ) والمعادن (المعادن الثقيلة)، وتتمثل الخطوة الأولى في دراسة تأثير بعض المعايير على قدرة الامتزاز متبوعًا بنمذجة الخواص الحركية والمتساوية ثم تحديد قدرة الامتزاز القصوى لإجراء دراسة مقارنة فيما يتعلق بالنتائج الموجودة في الأدبيات. أخيرًا، تحديد الكميات الديناميكية الحرارية (ΔH^0 ; ΔS^0 ; ΔG^0) للتنبؤ بطبيعة العملية.

في غياب هذه الاختبارات العملية نظرًا للظروف الصحية، اخترنا استخدام صبغة الكونغو الحمراء التي درسها السيد م. عباس ونشرها في مجلة (Process Safety and Environment) Protection IF 3.5 Elsevier لشرح وتحقيق هدفنا.

الكلمات الرئيسية: امتزاز؛ متساوي الحرارة؛ تصميم؛ حركية؛ الكونغو الحمراء؛ قشور الجوز.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumés

Introduction générale 1

Références bibliographiques 3

Chapitre I : Généralités sur les polluants

Introduction

1. Métaux lourds 5

1.1. Généralités 5

1.2. Contamination de l'environnement par les métaux lourds 5

1.2.1. Contamination du sol 5

1.2.2. Contamination de l'air 6

1.2.3. Contamination de l'eau 6

1.3. Normes de rejet des métaux lourds 7

1.4. Effets de la pollution par les métaux lourds 7

1.5. Techniques de récupération des métaux lourds 8

2. Colorants 9

2.1. Généralités 9

2.2. Origine des colorants 9

2.3. Classification des colorants 9

2.3.1. Classification chimique 9

2.3.2. Classification tinctoriale 10

2.4. Utilisation des colorants 10

2.5. Toxicité 10

2.5.1. Toxicité sur la santé humaine 10

2.5.2. Toxicité des milieux aquatiques 11

2.6. Procédés de traitement 11

2.6.1. Traitements biologiques 11

2.6.2. Traitements chimiques 11

2.6.3 Traitements physico-chimiques 11

2.6.3.1 Coagulation et floculation 11

2.6.3.2 Echange d'ions 12

2.6.3.3 Adsorption 12

3. Généralités sur le colorant Rouge Congo	12
3.1. Définition.....	12
3.2. Utilisation	13
3.3. Toxicité	13
<i>Références bibliographiques</i>	<i>14</i>

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Introduction	16
1. Définition	16
2. Types d'adsorption	16
2.1 Adsorption physique	16
2.2 Adsorption chimique.....	16
2.3 Comparaison des deux types d'adsorption.....	17
3. Phénomène d'adsorption	17
3.1 Mécanisme d'adsorption.....	17
3.2 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	18
3.2.1 Facteurs liés à l'adsorbant.....	18
3.2.1.1. Types d'adsorbants	18
3.2.1.1.1. Charbons actifs.....	18
3.2.1.1.2. Adsorbants minéraux.....	18
3.2.2 Facteurs liés à l'adsorbat.....	19
3.2.3 Facteurs liés aux conditions opératoires.....	19
4. Cinétique d'adsorption	20
4.1 Modèles basés sur la réaction.....	20
4.1.1 Cinétique du pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)	20
4.1.2 Cinétique du pseudo-second ordre.....	20
4.1.3 Modèles basés sur la diffusion	21
4.1.3.1 Modèle de diffusion externe.....	21
4.1.3.2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire	21
5. Applications	21
6. Isothermes d'adsorption	21
6.1 Adsorption en phase gazeuse	22
6.2 Adsorption en phase liquide	22
6.3 Classification de la porosité.....	24
7. Modélisation des isothermes d'adsorption	24
7.1. Modèle de Langmuir	24
7.2 Modèle de Freundlich	25

7.3. Autres modèles	26
7.3.1. Modèle de Temkin	26
7.3.2. Modèle d'Elovich	27
7.3.3. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	27
8. Étude thermodynamique	27
8.1. Energie d'activation	28
<i>Références bibliographiques</i>	29

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des adsorbants

Introduction	32
I. Généralités sur les charbons actifs	32
1. Définition	32
1.1. Charbon actif en poudre	32
1.2. Charbon actif en granulé	32
2. Propriétés	32
2.1. Nature et taille des pores	32
2.2. Fonctions de surface	33
2.3. Surface spécifique	33
2.4. Autres propriétés	33
3. Elaboration des adsorbants	33
4. Utilisation	34
5. Méthodes de régénération du charbon actif	35
5.1. Régénération thermique	35
5.2. Régénération chimique	35
5.3. Régénération électrochimique	35
5.4. Régénération à la vapeur	35
5.5. Régénération microbiologique	36
5.6. Régénération biologique	36
II. Synthèse et caractérisation des adsorbants	36
1. Synthèse	36
1.1. Activation chimique (imprégnation)	37
1.2. Activation thermique (calcination)	37
2. Méthodes de Caractérisation	39
2.1. Spectroscopie UV-visible	39
2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	39
2.3. Méthode Brunauer-Emett-Teller (BET)	39
2.4. Fluorescence X (FX)	40

2.5. Diffraction des Rayons X (DRX)	40
2.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	41
2.7. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})	41
2.8. Test de relargage	41
2.9. Test de stabilité de pH en fonction de la dose	41
2.10. Test de pH libre (pH_{libre})	41
2.11. Test de conductivité	42
2.12. Taux d'humidité	42
2.13. Taux des cendres	42
<i>Références bibliographiques</i>	43

Chapitre IV : Résultats et discussion

I. Caractérisation des adsorbants	45
I.1. Analyse par Fluorescence X (FX)	45
I.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	46
I.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	47
I.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	48
I.5. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})	51
I.6. Test de relargage (stabilité)	51
I.7. Test de stabilité du pH en fonction de la dose	52
I.8. Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants	53
II. Exemple d'application pour l'élimination du RC sur CA	54
II.1. Etude paramétrique du RC	54
II.1.1. Influence de la concentration du polluant et du temps de contact	54
II.1.2. Influence du pH	55
II.1.3. Influence de la granulométrie	55
II.1.4. Influence de la vitesse d'agitation	56
II.1.5. Influence de la dose de l'adsorbant	57
II.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du colorant RC	58
II.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant RC	61
II.4. Détermination des grandeurs thermodynamiques	63
II.4.1. Effet de la température	63
II.4.2. Etude thermodynamique	63
II.5. Etude comparative de la capacité d'adsorption	64
<i>Références bibliographiques</i>	65
Conclusion générale	66

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux posant ainsi un réel problème pour l'environnement. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux de rejet sont difficilement biodégradables. Le manque ou l'insuffisance des systèmes de traitement mène ainsi à leur accumulation dans le cycle de l'eau. La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur car tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce.

En Algérie, plus de 100 millions de m³ d'eau de rejet contenant des colorants et des métaux lourds sont rejetés chaque année dans l'environnement, selon le ministère de l'environnement [1]. La présence de ces résidus dans l'eau, même à de très faibles quantités, est très visible et indésirable. En fait, leur présence dans les cours d'eau réduit l'activité de la photosynthèse [2,3]. Le danger de ces polluants réside dans leur accumulation qui provoque des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé humaine. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles. Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation ; floculation ; biodégradation ; filtration membranaire ; oxydation chimique ; ozonation ; échange d'ions ; méthodes électrochimiques ; adsorption...etc. [4].

La technique d'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants et des métaux lourds, elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [5]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants et les métaux lourds par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles ; zéolithes ; alumines activées ; boues ; biomasses ; résidus agricoles ; sous-produits industriels ; charbon actif...etc.) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbants biodégradables, fabriqués à partir des sources naturelles. Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbants pour traiter les effluents colorés et pollués par les métaux lourds en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement.

Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse (peaux de pommes [6] ; noyaux des dattes [5] ; noyaux d'olives [7,8] ; noyaux de pêches [9] ; épis de maïs [10] ; grains de café [11] ; marcs de café [12,13] ; déchets de thé [14] ; bagasses [15] ; coquilles des noix de coco [16] ; noyaux d'abricots [17] ...etc.) avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs

pour la production du charbon actif. Ces précurseurs sont moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial [18].

L'objectif de notre étude a pour but de préparer des charbons actifs à partir des déchets (coquilles des noix) afin d'obtenir un adsorbant applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents.

Le premier chapitre de ce mémoire présente des généralités sur les polluants (métaux lourds et colorants).

Dans le deuxième chapitre de ce travail, nous présenterons des généralités sur le processus d'adsorption, ainsi que les modèles théoriques de modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption.

Le troisième chapitre représente tout d'abord le charbon actif, la description du mode de synthèse des charbons actifs par la méthode d'activation chimique avec différents agents chimiques, puis la caractérisation physico-chimique, structurale, spectroscopique et texturale des différents adsorbants.

Le quatrième chapitre est réservé à l'étude expérimentale de l'adsorption des colorants et métaux lourds sur les charbons actifs synthétisés suivi d'une discussion des résultats obtenus et d'un exemple d'application. Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

Références bibliographiques
(Introduction générale)

- [1] V.K. Gupt and Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review, *J. Environ. Manage*, 90 (2009) 2313–2342.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhati and G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Int. J. Environ.*, 30 (2004) 953–971.
- [3] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P. Vats and U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 35 (2005) 219–238.
- [4] S. Rangabhashiyam, N. Anu and N. Selvaraju, Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1 (2013) 629–641.
- [5] M.J. Ahmed and S.K. Dhedan, Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons, *Fluid, Phase, Equilib.*, 317 (2012) 9–14.
- [6] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso and J.M.D. Tascón, Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp Carbon, 39 (2001) 1103–1116.
- [7] M. Berrios, M. Martin and A. Martin, Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 780–784.
- [8] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marin, D. Fairén- Jiménez and C. Moreno-castilla, Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones, *Microporous. Mesoporous. Mat.*, 92 (2006) 64–70.
- [9] A. Attia, B.S. Girgis and N.A. Fathy, Role, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H_3PO_4 activation: batch and column studies, *Dyes Pigm.*, 76 (2008) 282–289.
- [10] A. N. A. El-Hendawy, S.E. Samara and B.S. Girgis, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 180 (2001) 209–221.
- [11] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso and J.M.D. Tascón, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70 (2003) 779–784.
- [12] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis and A.Ch. Mitropoulos, Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach, *Chem. Eng. J.*, 189 (2012) 148–159.
- [13] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra and A. Hellal, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *J. Hazard. Mater.*, 119B (2005) 189–194.
- [14] E. Yagmur, M. Ozmak and Z. Aktas, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave, energy. *Fuels*, 87 (2008) 3278–3285.
- [15] M. Valix, W.H. Cheung and G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, 56 (2004) 493–501.
- [16] J. Laine, A. Calafat and M. Labady, Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon* 27 (1989) 191–195.

[17] Moussa Abbas, Experimental investigation of activated carbon prepared from apricot stones material (ASM) adsorbent for removal of malachite green (MG) from aqueous solution, *Adsorp. Sci. Technol*, 38 (1–2) **(2020)** 24–45.

[18] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, and V. C. Almeida, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chem. Eng. J*, 174 **(2011)** 117–12.

PARTIE
THEORIQUE

CHAPITRE.I

GENERALITES SUR LES POLLUANTS

Introduction

Les sources de pollution deviennent plus nombreuses et plus importantes avec la révolution industrielle, cela confirme que la pollution est liée principalement aux activités humaines. Les substances naturelles ou chimiques des déchets ménagers ou industriels, ou des nuisances diverses (sonores ; lumineuses ; thermiques ; biologiques ; ...etc.) sont les principales causes de la dégradation de l'environnement. Parmi ces substances, on a les métaux lourds et les colorants. Notons que la complexité et la difficulté de contrôle des émissions des métaux lourds dans l'environnement résultent de la diversité des sources de rejet ; leur importance quantitative ; et leurs toxicités [1]. Dans ce chapitre nous exposons successivement quelques généralités sur les métaux lourds et les colorants, ensuite, nous donnerons notamment le colorant cible de notre étude qui est le colorant Rouge Congo (RC).

1. Métaux lourds**1.1. Généralités**

Le terme « métaux lourds » depuis plusieurs décennies, est abondamment utilisé pour définir un groupe de métaux et métalloïdes lié à la contamination des sols et des eaux et à leur toxicité. Les métaux lourds regroupent classiquement le cadmium (Cd) ; chrome (Cr) ; cobalt (Co) ; cuivre (Cu) ; étain (Sn) ; fer (Fe) ; manganèse (Mn) ; mercure (Hg) ; molybdène (Mo) ; nickel (Ni) ; plomb (Pb) et le zinc (Zn). L'arsenic (As), qui est un métalloïde, et le sélénium (Se), bien que non métallique, sont souvent classés comme métaux lourds à cause de leur toxicité. L'appellation ETM (éléments en traces métalliques) est la plus préférée par un grand nombre des scientifiques, cette appellation caractérise les éléments qui sont principalement présents sous forme de traces dans l'environnement comme le chrome ; cuivre ; plomb ; zinc ; cadmium et le nickel [2].

Du point de vue purement technique et scientifique, le terme métaux lourd revient sur chaque métal ayant une masse volumique supérieure à 5g.cm^{-3} , et à tout métal ayant un numéro atomique élevé. La gravité des métaux lourds pour les systèmes vivants est due à leur possession d'un ensemble de caractéristiques communs :

- Non biodégradables au cours du temps ;
- Toxiques dans des limites de tolérances ;
- Tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [3].

1.2. Contamination de l'environnement par les métaux lourds**1.2.1. Contamination du sol**

Les métaux lourds sont toujours présents dans le sol, soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Donc, ils sont une part constituante naturelle de la croûte terrestre et leurs concentrations naturelles dans le sol se situent généralement dans une plage de 1 à 100 mg.kg^{-1} , mais des valeurs inférieures ou supérieures sont possibles pour certains métaux [4]. Le tableau (I.1) illustre les sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.

Tableau I.1. : Sources des métaux lourds présents dans l'environnement [5].

Utilisation	Métaux
Batteries et appareils électrique	Cd ; Hg ; Pb ; Zn ; Mn ; Ni ; Co.
Pigments et peintures	Ti; Cd; Hg; Pb; Zn; Mn; Sn; Cr; Al; As; Cu; Fe; Co.
Alliages et soudures	Cd ; As ; Pb ; Zn ; Mn ; Sn ; Ni ; Cu ; Co.
Biocides (pesticides et conservateurs)	As; Hg; Pb; Cu; Sn; Zn; Mn.
Catalyseurs	Ni ; Hg ; Pb ; Cu ; Sn ; Co.
Verres	As ; Sn ; Mn ; Co.
Engrais	Cd; Hg; Pb; Al; As; Cr; Cu; Mn; Ni; Zn.
Matières plastiques	Cd ; Sn ; Pb.
Produits dentaires et cosmétiques	Sn ; Hg.
Textiles	Cr ; Fe ; Al.
Raffineries	Ni ; V ; Pb ; Fe ; Mn ; Zn.
Carburants	Ni ; Hg ; Cu ; Fe ; Mn ; Pb ; Cd.

1.2.2. Contamination de l'air

De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, incinérateurs municipaux et de fusion métallurgique. Les principales sources des métaux dans l'air sont des sources fixes. Les effets biologiques ; chimiques et physiques de ces particules sont liés à plusieurs paramètres tel que la taille, concentration et la composition. La taille de ces particules est le paramètre le plus effectif sur l'environnement [3].

1.2.3. Contamination de l'eau

Les métaux lourds sont présents dans l'eau sous forme de particules ; complexes ou en solutions. La dilution ; dispersion ; sédimentation et l'adsorption/désorption représentent les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds. Il peut également introduire d'autres processus chimiques. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH ; ions dissous et température). Les métaux lourds peuvent participer dans plusieurs réactions de transformations (réduction par processus biochimiques ; déméthylation ; méthylation et oxydation d'espèces des métaux isolées). Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et des algues. Les principales sources de contamination de l'eau par les métaux lourds sont les suivantes [5,6] :

- Eaux usées domestiques et industrielles ;
- Productions agricoles ;
- Polluants atmosphériques ;
- Anciennes décharges.

1.3. Normes de rejet des métaux lourds

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a adopté un texte recommandant des concentrations maximales admissibles dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicable à la plupart des industries du monde entier, rejetant des métaux toxiques [7]. Le tableau (I.2) résume les valeurs des teneurs limites de quelques métaux lourds dans les eaux industrielles

Tableau I.2. : Normes de rejet des métaux lourds dans les eaux industrielles (1992) [8].

Métal	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Co
Seuil (mg. L ⁻¹)	0.2	3.0	0.01	5.0	1.0	5.0	0.1

L'Algérie a par ailleurs promulgué un décret le 10 juillet 1993 [9], concernant les concentrations en métaux des eaux de rejet des installations industrielles (tableau I.3).

Tableau I.3. : Normes de rejet d'effluents en Algérie (1993) [9].

Métal	Al	Cd	Cr ³⁺	Cr ⁴⁺	Fe	Mg	Hg	Ni	Cu	Zn
Seuil (mg. L ⁻¹)	5.0	0.2	0.3	0.1	5.0	1.0	0.01	5.0	3.0	5.0

Enfin, l'OMS a aussi fixé des seuils pour les métaux dans les eaux destinées à la consommation [7]. Une eau considérée comme potable doit répondre aux normes rassemblées dans le tableau (I.4) suivant :

Tableau I.4: Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable (2000) [7].

Métal	Cd	Cr	As	Cu	Pb	Zn	Hg	Se	Ni
Seuil (µg. L ⁻¹)	5.0	50.0	50.0	100.0	50.0	100.0	1.0	10.0	50.0

1.4. Effets de la pollution par les métaux lourds

Malgré les faibles concentrations des métaux lourds comme Hg ; Cd ; Pb ; As et Cu, ils inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Aux niveaux trophiques supérieurs se manifestent plusieurs effets notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés [10].

L'analyse des transferts et de distributions des métaux lourds entre les plantes (le haut) et les nappes phréatiques (le bas) dans les sols, est très importante pour la détermination des risques sur la santé et l'environnement. Cette transformation est due au degré de solubilité du métal.

Si le métal est insoluble, il va rester dans le sol, si l'inverse il va passer dans les nappes et/ou dans la plante. La présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi que l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles augmente les concentrations des métaux lourds dans les sols arables. Dans des conditions extrêmes, l'accumulation des métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) donne à ces sols arables la propriété de devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine.

Les impacts des métaux lourds sur les communautés microbiennes peuvent être abordés de diverses façons : la taille ; densité ; structure des communautés (génétique et fonctionnelle) et également l'activité enzymatique. Au niveau des cellules nerveuses, les métaux lourds ont la particularité de se fixer à l'intérieur de ces cellules, ce qui conduit à leur vieillissement accéléré par le phénomène d'oxydation et des dégénérescences cellulaires. D'autres part, ils bloquent l'enzyme indispensables au métabolisme des acides gras essentiels (delta 6 désaturase) qui représente une partie des systèmes enzymatiques, ce qui provoque notamment des troubles nerveux.

Enfin, on peut citer un groupe de maladies causés par les métaux lourds tel que l'autisme et les maladies neuro-dégénératives (Alzheimer ; sclérose en plaques et Parkinson). Ils peuvent aussi provoquer des troubles du comportement chez l'adulte et l'enfant ; troubles digestifs ; maux de tête ; troubles du sommeil ; dépressions légères et des problèmes de peau [11].

1.5. Techniques de récupération des métaux lourds [1]

La composition et la nature des rejets est différente d'une industrie à l'autre. Les rejets polluants sont enrichis en sous-produits et en résidus des matières premières qui n'ont pu être récupérés, ni recyclés. Ces polluants peuvent être divisés en trois groupes :

- Non toxiques, facilement biodégradables ;
- Décomposition biologique difficile ;
- Toxiques comme les métaux lourds ; les solvants organiques...etc.

Les métaux lourds se manifestent de manière désagréable et gênante, donc l'élimination de ces ions métalliques est une nécessité majeure pour la protection de l'environnement. Pour ce faire, plusieurs méthodes en particulier chimiques ; électrochimiques et physico-chimiques ont été développées. Les différents procédés de traitement permettant la séparation des métaux lourds en solution aqueuse sont résumés comme suit :

- **Physico-chimiques** : décantation ; flottation ; échange d'ions ; évaporation ; adsorption...etc.
- **Chimiques** : complexométrie ; mise à pH de neutralisation ; coagulation...etc.
- **Electrochimiques** : cémentation ; électrolyse ; électrolyse...etc.

2. Colorants

2.1. Généralités

Les colorants sont des composés chimiques généralement organiques colorés, naturels ou synthétiques. Ils ont la capacité de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles ; vernis ; encres ; peintures ; produits alimentaires et cosmétiques...etc. La définition d'un colorant dans l'industrie moderne comporte ce dernier comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation [12].

2.2. Origine des colorants

Les produits utilisés comme colorants sont principalement des composés organiques aromatiques et insaturés, contiennent des groupes chimiques insaturés appelés chromophores qui jouent un rôle très important dans la coloration de ces produits [13]. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Ces groupements sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants. L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, tels que ceux issus des groupes NH_2 ; OH ; COOH ; et SO_3H , fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Enfin, on peut dire qu'un composé est entré dans la liste des colorants, si ce dernier possède des groupes chromophores et des auxochromes. Ces colorants n'absorbent pas les ondes électromagnétiques de la lumière correspondant à leurs couleurs. Le tableau (I.5) suivant présente les différents groupes chromophores et auxochromes.

Tableau I.5: Principaux groupes chromophores et auxochromes [14].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
- Azo ($-\text{N}=\text{N}-$); - Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$); - Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$); - Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$); - Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{HO}$); - Sulfure ($>\text{C}=\text{S}$).	- Amino ($-\text{NH}_2$) ; - Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$) ; - Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; - Hydroxyle ($-\text{OH}$) ; - Alkoxy ($-\text{OR}$) ; - Groupements donneurs d'électrons.

2.3. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable, ils sont classifiés de plusieurs manières par leur structure chimique (colorants chimiques) et par leur application au type de fibre (colorants tinctoriales). Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [15].

2.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [15] :

- **Azoïques** : caractérisés par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques ;
- **Anthraquinoniques** : la molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène ;
- **Triphénylméthanes** ;
- **Indigoïdes** : leur appellation est tirée de l'indigo dont ils dérivent ;
- **Xanthènes** : composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée ;
- **Phtalocyanines** : constitués d'une structure complexe possédant un atome métallique central ;
- **Nitrés et nitrosés** : simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

2.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant des matières colorantes, le teinturier préfère de les classer selon leur domaine d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique ; hydrogène ; Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le tableau (I.6), nous représentons les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Tableau I.6 : Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [16].

Classe des colorants	Descriptions
Acides	Composés anioniques ; hydrosolubles.
Basiques	Composés cationiques ; Hydrosolubles ; appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; chimiquement colorants très lumineux.
Directs	Composés hydrosolubles ; anioniques ; peuvent être appliqués directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre).
Dispersés	Non hydrosolubles.
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques, la plus grande classe des colorants.
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre.
De cuve	Insolubles dans l'eau, les plus complexes et anciens colorants.

2.4. Utilisation des colorants

Les colorants sont utilisés dans plusieurs domaines industriels dont on peut citer les industries des textiles ; matières plastiques ; bâtiments : peintures (pigments) ; pharmaceutiques ; cosmétiques ; agroalimentaires (colorants alimentaires) ; imprimeries (encre ; papier) ...etc.

2.5. Toxicité des colorants

2.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs chercheurs développent leurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine. Avec divers colorants aminés azoïques ; anthraquinoniques et

certains colorants du groupe des naphthalènes (chéilite de rouge), des réactions allergiques ; asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés [17]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit ; urticaire ; œdème ; asthme et la rhinite. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent également des risques cancérogènes ; des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme [18].

2.5.2. Toxicité des milieux aquatiques

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, possèdent un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. Cette toxicité est liée à la diminution de l'oxygène dissout dans l'eau. En outre, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes. Cela entraîne des dommages aux espèces animales ; végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans les milieux aquatiques. D'où, leurs existences longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons ; de microorganismes...etc.) et dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau ; inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...etc.) [19].

2.6. Procédés de traitement

Une chaîne de traitement assure l'élimination des différents polluants dans le traitement des rejets textiles sur plusieurs étapes successives. Premièrement, élimination des polluants insolubles par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage ; dessablage ; déshuilage...etc.). Puis, les traitements physico-chimiques qui assurent une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution se divisent en biologiques ; chimiques et physico-chimiques [20].

2.6.1. Traitements biologiques

Le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels (air ; eau et sol) est représenté dans l'élimination des polluants organiques par les microorganismes [21].

2.6.2. Traitements chimiques

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont basés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive : le radical hydroxyle ($\text{OH}\bullet$) qui est le responsable de la minéralisation des polluants grâce à leur potentiel d'oxydation très élevé, leur temps de vie très court et leur forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques [22].

2.6.3. Traitements physico-chimiques

Les processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide, qui permettent le piégeage des métaux lourds ou colorants sont les suivants :

2.6.3.1. Coagulation et floculation

La coagulation et floculation, sont des processus physico-chimiques qui reposent sur la transformation des particules colloïdales ou des solides en fine suspension par des floculants

chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Ces dernières sont ensuite séparées par décantation et filtration puis évacués [22].

2.6.3.2. Echange d'ions

L'échange ionique est un procédé utilisé pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques présentent dans les milieux aqueux. Il est basé sur la substitution d'un composé par un autre entre deux phases indépendantes, l'une liquide et l'autre solide [23].

2.6.3.3. Adsorption

L'adsorption est un procédé intéressant utilisé dans le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus, la molécule d'un fluide appelé adsorbat vient se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant. Il est bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [24].

3. Généralités sur le colorant Rouge Congo

Le colorant rouge Congo (RC) a été découvert en 1884, par le chimiste allemand BÖTTIGER. Il est généré par certaines industries y compris les textiles ; impressions ; teintures ; papiers ; caoutchoucs et les industries plastiques. L'origine de leur nom tient en hommage à l'exploration du fleuve par Stanley l'année de sa découverte. Il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès en mycologie et en histologie pour la coloration des cellules éosinophiles ; cellules des muqueuses gastriques ; dépôts pathologiques de protéines ; os embryonnaires ; kératine ; ciment des jeunes dents ; des parois cellulaires d'algues filamenteuses et des polysaccharides [25].

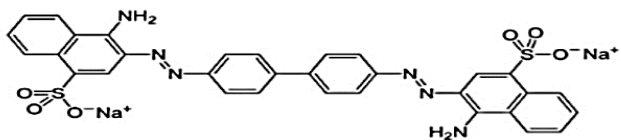
3.1. Définition

Le rouge Congo est une molécule diazoïque qui fait partie de la catégorie des polyazoïques, parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire, formé de deux atomes d'azote doublement liés et diversement substitués (possède deux fois la structure de l'azobenzène). Appelé aussi acide benzdinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique [25]. Le Rouge Congo est à la fois un colorant organique (plus trop utilisé du fait de sa toxicité) et un indicateur de pH [26]. Le choix de colorant étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible ;
- Tension de vapeur faible voire nulle ;
- Stabilité permanente.

Ce colorant appartenant à la famille des colorants anionique directs [25]. Le tableau (I.7) présente les principales caractéristiques physico-chimiques du colorant RC.

Tableau I.7 : Principales caractéristiques physico-chimiques du colorant RC [25].

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Azoïque
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	696.663 ± 0.004
Solubilité dans l'eau ($g.L^{-1}$) à 20 °C	25
λ_{max} (nm)	494
Zone de virage en fonction du pH	3.0 – 5.2 (du bleu-au rouge)
Pression d'ébullition (mm Hg)	760
pKa	4
Numéro du Color Index (CI)	22 120
Structure	

3.2. Utilisation [25]

Les utilisations du Rouge Congo varient selon leur préparation, c'est-à-dire, selon le type de solvant tel que le RC ammoniacal, RC aqueux et le RC SDS. Le rouge Congo ammoniacal est utilisé pour toutes les observations courantes, car il est considéré comme un excellent milieu. Il a la capacité de colorer la paroi de la plupart des hyphes, ce qui augmente le contraste et facilite ainsi l'observation et l'interprétation. Il est aussi utilisé au lieu d'ammoniaque pour l'étude des chrysocystides parce qu'il ne masque pas la réaction. Le RC possède les mêmes qualités regonflantes et ramollissantes que l'ammoniaque. Le pouvoir du RC aqueux est même amélioré selon Cléménçon. Il est également indiqué pour mettre en évidence les parois des hyphes ; les cloisons et certaines structures de la paroi des spores.

3.3. Toxicité

A l'état pur, le rouge Congo est toxique pour de nombreux organismes et par contact avec la peau qui provoque des brûlures. C'est un cancérigène douteux et un colorant mutagène. Le RC est dangereux par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment, il est létal à $1.43 g.kg^{-1}$ de poids humain [25].

Références bibliographiques du chapitre I
(Généralités sur les polluants)

- [1] P. Duverneuil, B. Fenouillet and C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans des déchets et boues issue des traitements des effluents, Ed. Lavoisier TEC et DOC, Paris, **(1997)**.
- [2] D. Philippe, Renaturation des berges de cours d'eau et phytoremédiation, Ed. Les presses agronomiques de Gembloux, **(2013)**.
- [3] M. DINETTO, Les métaux lourds, école nationale supérieure des mines de Saint Etienne, **(1997)**.
- [4] I. Thornton, Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils, Ed. Appl. Sci, London **(1981)** 1-34.
- [5] C. Biney, A.T Amuzu et al, Etude des métaux lourds, revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain (Archive de document de la FAO).
- [6] J.O Nriagu and J.M Pacyna, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature, 333 **(1988)** 134-139.
- [7] Organisation Mondiale de la Santé. Directive qualité pour l'eau de boisson O.M.S, 2^{ème} Ed, Genève, **(2000)**.
- [8] A. Kettab, Traitement des eaux potables, O.P.U, Alger, **(1992)**.
- [9] Direct exécutif, Règlement les rejets effluent liquides industriels, **(1993)** 93-160.
- [10] M. Abbas, S. Kaddour and M. Trari, kinetic and equilibrium studies of Cobalt adsorption on Apricot Stone activated Carbon, J. Ind. Eng. Chem, 20 **(2014)** 745-751.
- [11] M. Abbas, A. Cherfi, S. Kaddour and T. Aksil, Adsorption in simple batch experiment of Coomassie Blue G-250 by Apricot Stone activated Carbon- Kinetics and isotherms modeling, Desalination. Water. Treat, 57 (32) **(2016)** 15037-150348.
- [12] INRS, Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, 4^{ème} trimestre, 100 **(2004)**.
- [13] D. ROBERT, S. PARRA, C. PULGARIN and A. KRZTON WEBER, J. Appl. Surf. Sci, 167 **(2000)** 51-58.
- [14] N. Daneshvar, D. Salari and A. R Khataee, J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 157 **(2003)** 111-116.
- [15] S. Rangabhashiyam, N. Anu and N. Selvaraj, Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents, J. Enviro. Chem. Eng, 1 **(2013)** 629-641.
- [16] M. Abbas and M. Trari, Removal of Methylene Blue in aqueous solution by Economic Adsorbent Derived from Apricot Stone Activated Carbon, Fibers. polym, 20 (4) **(2020)** 810-820.
- [17] D.M. Young, and D. Maridassoug, Cinétique des réactions hétérogènes, Ed Masson, **(1982)**.
- [18] G.E Walsh, L. H Bahner and W. B Houninig, Enviro. Pollut. Ser, 21 B **(1980)** 169-179.
- [19] M. Abbas, T. Aksil and M. Trari, Elimination of trace element ions Co^{2+} and toxic Pb^{2+} from waste water on a food waste (Apricot kernel shell treated with Acid), EC. Pharmacol. Toxicol 6 (2) **(2018)** 50-56.
- [20] M. Abbas, Z. Harrache and M. Trari, Mass-transfer processes in the adsorption of crystal violet by activated carbon derived from pomegranate peels: kinetics and thermodynamic studies, J. Eng. Fibres and Fabr, 15 **(2020)** 1-11.

- [21] T. Chua, A. Jumariah, S. Thomas and Y. Choong, Rice husk as a potentially low-cost biosorbents for heavy metal and dye removal: an overview, *Desalination*, 175 **(2004)** 305-316.
- [22] M. Abbas and M. Trari, photocatalytic degradation of Asucryl Red (GRL) in aqueous medium on heat-treated TiO₂ powder-effect of analytical parameters and kinetic modeling. *Desalination. Water. Treat*, 180 **(2020)** 398-404.
- [23] T. Robinso, G. McMullan, R. Marchant and P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol*, 77 **(2001)** 247-255.
- [24] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati and S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *J. Hazard. Mater*, 162 **(2009)** 616–645.
- [25] M. Abbas and M. Trari, kinetic, Equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solution by adsorption onto Apricot Stone. *Process. Saf. Enviro. Prot*, 98 **(2015)** 424-436.
- [26] Z. Harrache, M. Abbas, T. Aksil and M. Trari, thermodynamic and kinetics studies on adsorption of indigo carmine from aqueous solution by activated carbon. *J. Microchem*, 144 **(2019)** 180-189.

CHAPITRE.II

GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Introduction

Kayser a proposé en 1881 pour la première fois le terme « adsorption », dans le but de différencier entre une adsorption de gaz, qui est un processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse, et une condensation de gaz à la surface [1]. Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui l'une des technologies les plus importantes, elle est souvent utilisée grâce à sa facilité et simplicité d'emploi dans la purification ; dépollution et la séparation des gaz et des liquides dans des domaines différents et variés, allant des industries pétrochimiques ; chimiques ; pétrolières ; aux applications pharmaceutiques et environnementales [2]. Malgré l'utilisation des nouvelles technologies modernes et le développement dans ce domaine, l'élimination des espèces toxiques et nuisibles comme les métaux lourds et les colorants dans les eaux usées, reste le procédé le plus fiable et le plus efficace [3].

1. Définition

La traduction de la modification de concentration à l'interface entre un fluide (liquide ou gaz) et un solide est appelé l'adsorption. L'adsorption est un procédé physico-chimique de transfert de matière d'un fluide (liquide ou gaz) chargée en composés organiques ou inorganiques vers un solide [4]. La phase qui s'attire (solide) est l'adsorbant, et la phase qui se fixe s'appelle principalement adsorbat. Un meilleur pouvoir d'adsorption est obtenu avec des matériaux qui ont une grande surface spécifique comme le charbon actif. En résumé, l'adsorption est un phénomène de séparation par lequel certains composants d'une phase sont fixés à la surface d'un adsorbant solide par des liaisons chimiques ou physiques selon la nature des forces mises en jeu [5].

2. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant, ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [1].

2.1 Adsorption physique

C'est un phénomène dû principalement à des forces d'interaction physiques entre les atomes ou groupements d'atomes du solide (adsorbant), et les molécules de gaz ou de liquide (adsorbat) [6]. Elle met en jeu des forces de liaison faibles de type Van der Waals, qui sont des forces intermoléculaires identiques à celles responsables de la condensation des vapeurs ou de la liquéfaction des gaz [7].

2.2 Adsorption chimique

Ce type d'adsorption résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) ionique ; covalente avec mise en commun ou transfert d'électrons. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [6].

2.3 Comparaison des deux types d'adsorption

Parmi les interprétations théoriques qui peuvent justifier les résultats expérimentaux des travaux effectués, on a l'étude comparative entre les deux types d'adsorption qui est résumée dans le tableau (II.1).

Tableau II.1 : Comparaison des deux types d'adsorption [1].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaisons	Physique (Van Der Walls)	Chimique (ionique, covalente)
Température du processus	Basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption (Kcal.mol ⁻¹)	≤ 6	>10
Désorption	Facile	Difficile
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Formation des couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Non-réversible
Mobilité des espèces adsorbées	Très grandes	Limité
Spécificité	Non spécifique	Spécifique

3. Phénomène d'adsorption

Le transfert de l'adsorbat contenu dans une phase liquide ou gazeuse vers la surface d'un adsorbant contenu dans une phase solide avec rétention des solutés est bien le phénomène d'adsorption.

Ce processus est composé de quatre étapes [8] :

- Transfert de la particule de la couche externe vers l'interne (très rapide) ;
- Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact avec l'adsorbant (rapide) ;
- Diffusion dans l'adsorbant sous l'influence d'un gradient de concentration (lente) ;
- Adsorption dans un micropore (très rapide).

3.1 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains) ;
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [9].

3.2 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires [10].

3.2.1 Facteurs liés à l'adsorbant

Les principaux facteurs peuvent être résumés comme suit : surface spécifique ; densité ; nature des groupements fonctionnels qui se trouvent à la surface ; distribution des diamètres des pores ; taux des cendres et la masse de l'adsorbant.

3.2.1.1 Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité ; surface spécifique ; densité apparente et réelle. Il existe un nombre relativement important des matériaux adsorbants conventionnels ou non-conventionnels qui possèdent des avantages et des inconvénients pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. En général, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit, de son efficacité (fort pouvoir de rétention).

3.2.1.1.1. Charbons actifs [11]

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone ; charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau, dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Suivant le précurseur et les conditions de traitement, il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », ils sont activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou le chlorure de zinc ($ZnCl_2$). Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 $m^2.g^{-1}$. Les charbons actifs sont les adsorbants les plus répondus grâce à leur porosité ; leur vaste domaine d'application et leur faible coût.

3.2.1.1.2. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisé.

- **Argiles**

Les argiles sont des aluminosilicates, ce sont des produits naturels activés pour avoir de meilleures propriétés adsorbante. L'argile désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur de $2\mu m$). Grâce à diverses propriétés physico-chimiques comme la grande surface spécifique ; plasticité ; capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et la faible perméabilité, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines tels que : la fabrication des matériaux de construction et des produits cosmétiques ; dépollution des eaux et le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires [12].

- **Zéolithes**

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel, constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbante. Les zéolithes sont sous forme de poudre ; granulés ou extrudés. Leur surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, mais, ils présentent une bonne sélectivité [13].

- **Alumines activées**

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 1/2 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultante du départ de molécules d'eau. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [14].

- **Gels de silice**

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux assez hydrophiles, et les macroporeux versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [15].

- **Adsorbants à base de polymère**

Les adsorbants à base de polymère sont très hydrophobes, qui peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif. Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [16].

3.2.2 Facteurs liés à l'adsorbat

Parmi les paramètres reliés à l'adsorbat on peut citer : la solubilité ; polarité ; masse moléculaire ; taille des particules et la nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

3.2.3 Facteurs liés aux conditions opératoires

Les facteurs liés directement aux conditions expérimentales sont responsables de la variation de capacité d'adsorption, dont on peut signaler : le pH du milieu ; température de la solution ; vitesse d'agitation ; compétition entre les espèces présentes dans le milieu (cas des mélanges) ; temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ; force ionique et la concentration en adsorbant et en adsorbat. Ces facteurs représentent l'étude paramétrique. Des travaux récents montrent que cette dernière peut être effectuée par une étude par un logiciel (plan d'expériences) afin de minimiser les tests expérimentaux.

4. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption, et d'établir les conditions d'équilibre avant de réaliser les isothermes d'adsorption. Elle décrit aussi la diminution de la concentration de l'adsorbât dans la solution en fonction du temps de contact avec le matériau adsorbant. Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux types : les modèles basés sur la réaction (la composition des milieux ou la vitesse de sorption à un instant t et son état à l'équilibre) et les modèles fondés sur la diffusion [17].

4.1 Modèles basés sur la réaction

4.1.1 Cinétique du pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren) [18]

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante est proposé en 1898, par Lagergren :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en (mg. g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant t ; k_1 : constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ; t : temps (min).

L'intégration de l'équation (1) entre 0 et t conduit à :

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

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t .

L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue permettent de calculer la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre théorique (q_e) et la constante de vitesse de premier ordre (k_1). La valeur de q_t en (mg. g^{-1}) à l'instant t est obtenue par la relation suivante [19] :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (3)$$

V : volume de la solution (L) ; m : masse de l'adsorbant (g) ; C_0 : concentration initiale de la solution (mg. L^{-1}) ; C_t : concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg. L^{-1}).

4.1.2 Cinétique du pseudo-second ordre [20]

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

k_2 : constante de vitesse d'une cinétique de pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ; q_e et q_t ont les mêmes définitions que précédemment. L'intégration de l'équation (4) donne [21] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (5)$$

Les constantes q_e et K_2 sont déterminées à partir de tracé du graphe t / q_t en fonction de t .

4.1.3 Modèles basés sur la diffusion

4.1.3.1 Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [22] :

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = -k_f \frac{A}{V} \cdot t \quad (6)$$

k_f : Coefficient de diffusion externe ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) ; A / V rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}). Notons que K_f est déterminé en traçant $\ln(C_t / C_e)$ en fonction de t .

4.1.3.2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris [23] :

$$q_t = k_{\text{ind}} \cdot \sqrt{t} + c \quad (7)$$

K_{ind} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) ; C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). La représentation de q_t en fonction de $\sqrt{t}$ permet de calculer la constante de vitesse K_{ind} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

5. Applications

Il existe trois caractéristiques qui diffèrent les procédés de séparation à savoir [23] :

- Rétention de très petites particules ;
- Rétention des composants à très faible concentration (impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs et une toxicité) ;
- Sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

En effet, de nombreuses applications techniques de l'adsorption ont été résulté, nous citons [23-25] : l'épuration des eaux usées ; désulfuration d'effluents ; extraction d'un produit qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou dans une solution ; séchage ; séparation ; purification et désodorisation des gaz ; raffinage des produits pétroliers ; catalyse de contact ; déshumidification et désodorisation de l'air ; récupération des solvants volatils ; décoloration des liquides et chromatographie gazeuse.

6. Isothermes d'adsorption

Une isotherme est une courbe qui permet de décrire un processus d'adsorption, elle exprime la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) ou (X/m), et la concentration de soluté en solution (C_e). Une telle courbe est obtenue à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante en introduisant des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter, et après un temps de contact bien précis, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [26]. La quantité de soluté adsorbé est calculée par de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m} \quad (8)$$

C_0 : concentration initiale de soluté ; C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg. L^{-1}) ; q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg. g^{-1}) ; X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ; $X = (C_0 - C_e) \cdot V$; m : masse d'adsorbant (g) ; V : volume de la solution (L).

6.1 Adsorption en phase gazeuse

L'isotherme d'adsorption qui donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz, est la présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption. Le classement en six catégories des isothermes d'adsorption d'un gaz sur une surface d'un solide selon la classification adoptée par l'Union International de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est effectué en 1940 par Brunauer, Deming et Teller [27]. Les différentes isothermes d'adsorption sont représentées sur la figure (II.1) suivante :

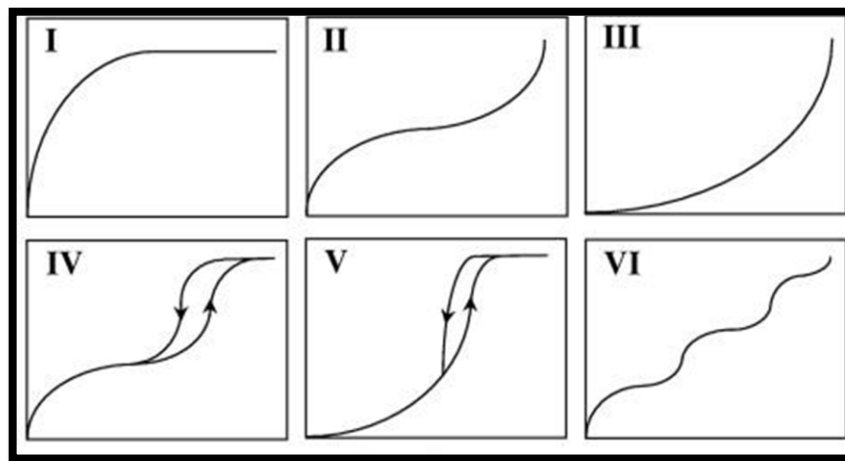


Figure II.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [27].

6.2 Adsorption en phase liquide

L'adsorption en phase liquide est un phénomène de surface par lequel des atomes ; des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase liquide. Les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière, ce qui fait, les phénomènes d'adsorption en phase liquide sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [28]. L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, si bien, Giles et al ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse en 1974. Quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité), **C** (partition Constante), basées sur la forme de la partie initiale de l'isotherme ont été répertoriées. (Figure II.2) [29].

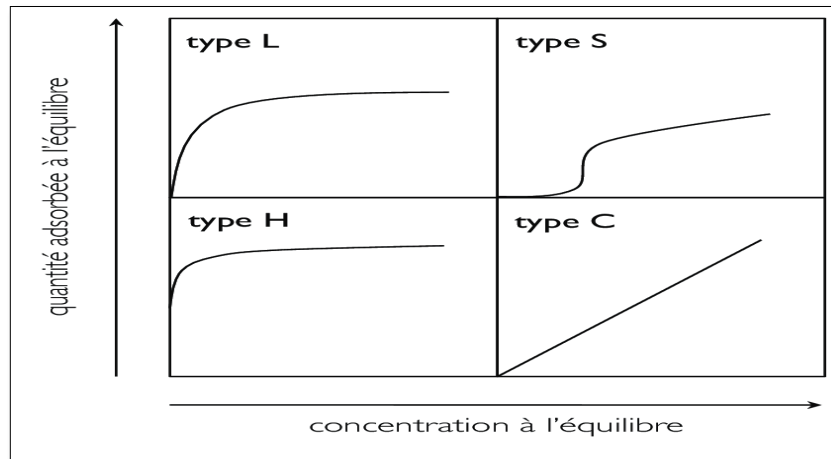


Figure II.2 : Différentes isothermes d'adsorption en phase liquide [29].

- **Classe L** (Langmuir)

Dans le cas de l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse, les courbes de type L dites de Langmuir sont de loin les plus répandues [30,31]. Ces dernières, sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations, ce qui indique que l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et de soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [29,32].

- **Classe S** (Sigmoïde)

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure des autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [29].

- **Classe H** (Haute affinité)

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

- **Classe C** (Partition constante)

Ce type d'isotherme indique qu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant. Avec ce type d'isothermes, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbat.

6.3 Classification de la porosité

Les pores sont classés selon IUPAC en trois catégories [33] :

- Micropores, dont la largeur est inférieure à 2 nm ;
- Mésopores, dont la largeur est comprise entre 2 et 50 nm ;
- Macropores, dont la largeur est supérieure à 50 nm.

La capacité d'adsorption est augmentée considérablement grâce à la présence de micropores. De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores.

7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques ou empiriques ont été proposés pour prévoir le mécanisme d'élimination des polluants des eaux résiduelles. Les modèles les plus utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich grâce à leurs simples expressions mathématiques. Cependant, il existe dans la littérature d'autres modèles développés et appliqués. Nous abordons dans cette partie les principales théories des deux modèles les plus courants : il s'agit de celles de Langmuir et Freundlich. [34,35].

7.1. Modèle de Langmuir

Le physicien américain Irving Langmuir a proposé en 1916 et 1918, les premières théories fondamentales de l'adsorption sur des solides en phase liquide et en phase gazeuse, respectivement [36,37].

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant ;
- Chaque site ne peut adsorber qu'un ion ou une molécule ;
- L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent ;
- Tous les sites sont identiques.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (9) :

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot c_e}{(1 + k_L \cdot c_e)} \quad (9)$$

K_L : constante de Langmuir (L. mg⁻¹) ; q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg. g⁻¹) ; q_m : capacité maximale d'adsorption (mg. g⁻¹) ; C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre (mg. L⁻¹).

$k_L = \frac{k_a}{k_d}$: appelé coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir.

K_a et K_d représentent respectivement les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

L'isotherme de Langmuir est la courbe à température constante, résultant de la représentation de la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration de la solution en soluté (C_e). Le modèle de Langmuir est présenté dans la figure (II.3) suivante :

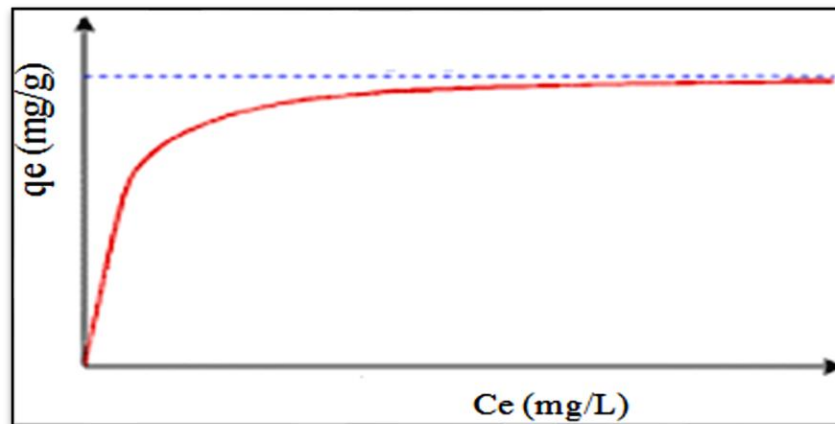


Figure II.3 : Courbe illustrant le modèle de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne lieu à cinq différentes formes résumées dans le tableau (II.2) [38] :

Tableau II.2 : Différentes formes de l'équation de Langmuir [38].

Forme	Equation	Tracé
Type I	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Type II	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot k_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Type III	$q_e = -\frac{1}{k_L} \cdot \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
Type IV	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L \cdot q_e + k_L \cdot q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Type V	$\frac{1}{C_e} = k_L \cdot q_m \cdot \frac{1}{q_e} - k_L$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$

7.2 Modèle de Freundlich [39]

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum. L'isotherme de Freundlich (1906) est l'une des plus anciennes équation simples et empiriques qui ne repose sur aucune base théorique. Elle est basée sur la distribution des polluants entre la surface de l'adsorbant et la phase liquide à l'équilibre. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Existence de multicouches adsorbées ;
- Pas de phénomène de saturation ;
- Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées ;
- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique (10) :

$$q_e = k_F \cdot c_e^{1/n} \quad (10)$$

C_e : concentration d'adsorbé à l'équilibre (mg. L⁻¹) ; q_e : quantité du produit adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg. g⁻¹) ; $1/n$: intensité de l'adsorption, k_F : constante associée à la capacité d'adsorption (L. g⁻¹). L'équation de Freundlich sous sa forme logarithmique (11) est plus utile :

$$\ln q_e = \ln k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln c_e \quad (11)$$

Le tracé du graphe de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, donne une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(k_F)$. La constante de Freundlich $(1/n)$ dépend du couple soluté-adsorbant. Quand la valeur de $(1/n)$ est inférieure à 1, l'adsorption est favorable ; au contraire quand la valeur $(1/n)$ est supérieure à 1, cela indique une adsorption défavorable.

7.3. Autres modèles

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbé dont la plupart sont empiriques ce qui rend leur utilisation plus délicate tel que Temkin ; Elovich ; Toth ; Dubinin-Radushkevich ; Brunauer Emmett et Teller (BET)...etc. Les principaux sont :

7.3.1. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui tient compte explicitement des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation de taux de recouvrement soit linéaire et non pas exponentiel comme le cas du système conduisant à l'équilibre de Freundlich ou de Langmuir [40].

Le modèle de Temkin est donné par :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(A_T \cdot C_e) \quad (12)$$

b_T et A_T : constantes de l'isotherme de Temkin ; R : constante des gaz parfaits (8.314 J. K⁻¹.mol⁻¹) ;

C_e : concentration à l'équilibre (mg. L⁻¹) ; T : température absolue (K).

La forme linéaire de l'équation ci-dessus est :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (13)$$

Avec : $B = \frac{RT}{b_T}$

A : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L. mg⁻¹) ; B : constante liée à la chaleur d'adsorption.

Si l'adsorption obéit à l'équation de Temkin, les paramètres de ce modèle peuvent être calculés par le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$.

7.3.2. Modèle d'Elovich [41]

La relation d'Elovich (1962) diffère de celle de Langmuir au sujet de l'évolution des sites d'adsorption. Le nombre de site disponible varie dans ce modèle de manière exponentielle au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches. L'isotherme d'Elovich s'exprime par :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot c_e \cdot \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (14)$$

K_E : constante d'équilibre d'Elovich ($L \cdot mg^{-1}$) ; q_m : capacité maximale d'adsorption d'Elovich ($mg \cdot g^{-1}$) ; q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$) ; C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre ($g \cdot L^{-1}$). La linéarisation de l'équation (14) donne :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E \cdot q_m) + \frac{1}{q_m} \cdot q_e \quad (15)$$

Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximale peuvent être calculées à partir du tracé de $\ln(q_e / c_e)$ en fonction de q_e .

7.3.3 Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [1]

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration de saturation (C_s).

L'isotherme de BET est représentée par l'équation (16) :

$$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{(q_m K)} + \frac{(K-1)}{(q_m \cdot K)} \cdot \frac{C_e}{C_0} \quad (16)$$

C_e : concentration à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$) ; C_0 : concentration initiale ($mg \cdot L^{-1}$) ; q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$) ; q_m : capacité de rétention mono moléculaire ($mg \cdot g^{-1}$) ; K : constante de l'équation BET.

8. Etude thermodynamique

Afin de calculer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie et l'enthalpie libre, on fait appel à l'étude thermodynamique. Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption ainsi que le type du processus (ΔH) et permet de préciser la spontanéité ou non du processus (ΔG) [42].

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_D qui est défini par la relation (12) suivante :

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (17)$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est définie par l'équation (13) :

$$\Delta G_{(T)} = \Delta H_{(T)} - T\Delta S_{(T)} \quad (18)$$

$\Delta H_{(T)}$: variation de l'enthalpie (J.mol^{-1}) ; $\Delta S_{(T)}$: variation de l'entropie ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_D :

$$\Delta G_{(T)} = \Delta G_{(T)}^0 + RT \ln(k_D) \quad (19)$$

A l'équilibre $\Delta G_{(T)} = 0$, par conséquent :

$$\Delta G_{(T)}^0 = -RT \ln(k_D) \quad (20)$$

D'autre part :

$$\Delta G_{(T)}^0 = \Delta H_{(T)}^0 - \Delta S_{(T)}^0 \quad (21)$$

Par conséquent :

$$\ln k_D = \frac{\Delta S_{(T)}^0}{R} - \frac{\Delta H_{(T)}^0}{RT} \quad (22)$$

La droite obtenue en portant $\ln(K_D)$ en fonction de $(1/T)$ permet d'une part, de déterminer la valeur de l'enthalpie ΔH^0 (exothermicité ou endothermicité) ; l'entropie ΔS^0 (degré de désordre) et de déduire l'enthalpie libre ΔG^0 (la spontanéité ou non) du processus d'adsorption.

8.1. Energie d'activation [43]

C'est une notion introduite en 1889 par le scientifique suédois Svante August Arrhenius, après avoir constaté la loi empirique qui porte son nom et qui décrit l'évolution d'une vitesse de réaction chimique avec la température. Dans sa loi, il apparaît un terme qui possède la dimension d'une énergie molaire qui est l'énergie d'activation.

L'expression de la loi d'Arrhenius fait apparaître cette énergie d'activation :

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (23)$$

Par conséquent :

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (24)$$

Le tracé de $\ln k$ en fonction de $1/T$ nous permet de déduire l'énergie d'activation E_a et la constante A .

K : constante de vitesse déduite après modélisation de la cinétique ; E_a : énergie d'activation (J.mol^{-1}) ; R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ; T : température (K) ; A : facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence.

Références bibliographiques du chapitre II
(Généralités sur l'adsorption)

- [1] S.E. Chitour, Physico chimie des surfaces, Ed. OPU, (1992).
- [2] J.H. Harker and J.F. Richardson, particle technology and separation processes, 5th Ed, Butter Worth Heinemann, 2 (2002).
- [3] R.W. Pul, D.A. Clarch, C.J. Paul and J. Vardy, transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water, J. Soil. Contam, 3 (2) (1994) 203-224.
- [4] I. Gaballah and G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, J. Geochem. Explor. 62 (1998) 241-286.
- [5] K.Y. Foo and B. H. Hameed, An overview of dye removal via activated carbon adsorption process, Desalination. Water. Treat, 19 (2010) 255-274.
- [6] Y. Liu, Is the free energy change of adsorption correctly calculated, J. Chem. Eng. Data, 54 (7) (2009) 1981-1985.
- [7] O. Jr Karnitz and all, Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse, Bioresour. Technol, 98 (2007) 1291-1297.
- [8] F.C WU, R.L Tseng and R.S Juang, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ion on chitosane Water Research, 35 (2001) 613-618.
- [9] P. Scheitzer, Technics Separation for Chemical Engineering, Ed. Mc Graw. Hill, New-York, (1979).
- [10] S. Kushwaha H. Soni, V. Ageetha and P. Padmaja, An Insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution, J. Enviro. Sci. Technol, 43 (2013) 443-449.
- [11] G.D. Halsey, The role of surface heterogeneity, Adv. Catal, 4 (1952) 259-269.
- [12] S. Caillère., S. Henin and M. Rautureau, minéralogie des argiles, structure et propriété physico-chimique 2^{ième} Ed, (1982).
- [13] V. Smirnov, « Géologie des minéraux utiles », Ed. Mir Moscow, (1988).
- [14] S. E. Chitour, physico-chimie des surfaces, Ed OPU, Alger, 2 (2004).
- [15] S. Agarwal and all, Kinetics equilibrium studies and thermodynamics of methylene blue adsorption on Ephedra strobilae saw dust and modified using phosphoric acid and zinc chloride, J. Mol. Liq, 218 (2016) 208-218.
- [16] C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, (2004) 42-94.
- [17] Y. S. HO and G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans. Inst. Chem. Eng, 76 B (1998) 332-340.
- [18] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. K. Sven.Ventenskapsakad. Handlingar Band, 24 (1998) 1-39.
- [19] E. L. Cochrane and all, A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media, J. Hazard. Mater, 137 (2006) 198-206.
- [20] F. A. Batzias and D. K. Sidiras, Dye adsorption prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed- bed systems, Bioresour. Technol, 98 (2007) 1208-1217.
- [21] Ho, Y and G. Mc Kay, The sorption of Lead (II) ion on peat, Water. Res, 33 (2) (1999) 578-584.

- [22] Y. S. Degs and all, Sorption of Zn (II), Pb (II) and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies, *Water. Res.*, 40 (2006) 2645-2658.
- [23] V. C. Srivastava and all, adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *colloids and surfaces A: physicochem. Eng. Asp.*, 272 (2006) 89-104.
- [24] F. Edeline, *L'épuration physico-chimique, théorie des eaux*, Ed CEBEDOC Sprl, Liège, (1998).
- [25] K. Kaikake, K. Hoaki, H. Sunada, R. P. Dhakal and Y. Baba, Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of Cd (II), *Bioresour. Technol.*, 98 (2007) 2787-2791.
- [26] R. Des jardins, *Le traitement des eaux*, 2^{ième} Ed revue et améliorée, Ed de l'Ecole Polytechnique de Montréal, (1990).
- [27] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming and E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. soc.*, 62 (7) (1940) 1723-1732.
- [28] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, and M. Krimissa, Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *J. Appl. Geochem.*, 22 (2) (2007) 249-275.
- [29] M. Abbas, T. Aksil and M. Trari, Removal of toxic methyl green (MG) in aqueous solution by Apricot Stone activated carbon- equilibrium and isotherms modeling, *Desalination. Water. Treat.*, 125 (2018) 93-101.
- [30] G.S. dos Reis and all, Removal of phenolic compounds from aqueous solutions using sludge-based activated carbons prepared by conventional heating and microwave-assisted pyrolysis, *Water. Air. Soil. Pollut.*, 228 (1) (2017) 33.
- [31] T. Maneerung and all, activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies, *Bioresour. Technol.*, 200 (2016) 350-359.
- [32] S. Mandjiny, A. Zouboulis and K. A., Matis, removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite. Sorption studies, *Separation Science and Technology*, 30 (1995) 2963-2978.
- [33] M. Dubinin, Porous structure and adsorption properties of active carbons, *Chemistry and physics of carbon*, 2 (1966) 51-120.
- [34] T.A. Saleh, A. Sari and M. Tuzen, Optimization of parameters with experimental design for the adsorption of mercury using polyethyleneimine modified-activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5 (1) (2017) 1079-1088.
- [35] R. Acosta, V. Fierro, A.M. Yuso, D. Nabarlantz and A. Celzard, Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char, *Chemosphere*, 149 (2016) 168-176.
- [36] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (9) (1918) 1361-1403.
- [37] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (11) (1916) 2221-2295.
- [38] O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *J. Hazard. Mater.*, 147 (2007) 381-394.
- [39] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57 (385471) (1906) 1100-1107.
- [40] M.J Temkin and V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta Physicochemical. U.R.S.S.*, 12 (1940) 217-222.
- [41] O. Karnitz and all, Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.*, 98 (2007) 1291-1297.

[42] Y. Önal and all, « Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon », J. Hazard. Mater 146 **(2007)** 194-203.

[43] Z. Harrache, M. Abbas, T. Aksil and M. Trari, Modeling of adsorption isotherms of (5,5'-disodium indigo sulfonate) from aqueous solution onto activated carbon: equilibrium, thermodynamic studies, and error analysis, Desalination and Water Treatment, 147 **(2019)** 273-283.

PARTIE

EXPERIMENTALE

CHAPITRE.III

ELABORATION ET CARACTERISATION DES ADSORBANTS

Introduction

Cette partie a pour but de présenter le charbon actif et les matériaux adsorbants synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons, nous avons utilisé les techniques suivantes : analyse par Fluorescence X (FX) ; Diffraction des Rayons X (DRX) ; spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les fonctions de surface ; le taux d'humidité (%H) ; taux des cendres (%C) ; les points isoélectriques (pH_{pzc}) et d'autres tests ont été également déterminés.

I. Généralités sur les charbons actifs

1. Définition

Le charbon actif ou charbon activé est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse. C'est une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. Les utilisations les plus courantes de ce matériau en tant qu'adsorbant sont la purification de l'air et la dépollution des effluents domestiques et industriels [1]. Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes : poudre ou granulée.

1.1. Charbon actif en poudre

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

Le tableau (III.1) suivant résume quelques avantages et inconvénients du charbon en poudre.

Tableau III.1: Avantages et inconvénients du charbon en poudre.

Avantages	Inconvénients
- Deux à trois fois moins cher que celui en granulé ; - Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires ; - Adsorption rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	- Impossibilité de sa régénération ; - Enlèvement des dernières traces d'impuretés nécessite une quantité très importante de charbon actif en poudre ; - Détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg. L⁻¹.

1.2. Charbon actif granulé

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du charbon actif en granulé. Le charbon actif en grain est généralement le plus préféré car il peut être facilement séparé de l'eau après utilisation [2].

2. Propriétés

2.1. Nature et taille des pores

La nature des pores est identifiée par rapport à la classification en taille ce qui permet de distinguer trois types de pores classés selon leur diamètre [3] :

- Pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;
- Pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopores ;
- Pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores.

Le tableau (III.2) suivant représente la répartition des pores d'un adsorbant.

Tableau III.2: Répartition des pores d'un adsorbant [3].

Désignation	Rayon (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0.2-0.6	400-900
Mésopores	2-50	0.02-0.1	20-70
Macropores	>50	0.2-0.8	0.5-2

2.2. Fonctions de surface

Les charbons actifs contiennent généralement des hétéroatomes provenant pendant le processus d'activation et lors de l'exposition à l'aire ambiante, tels que l'oxygène et l'hydrogène qui sont les constituants des principaux groupements fonctionnels de surface. Ces fonctions donnent à la surface du charbon un caractère acide ; basique ou neutre [4]. La caractérisation de ces groupements est basée soit sur la chimie analytique (Dosage de Boehm) [5], soit sur des méthodes physico-chimiques plus complexes comme la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [6].

2.3. Surface spécifique

La surface spécifique « aire massique » d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant exprimée en m².g⁻¹ [7], elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface interne est la surface microporeuse et la surface externe est la surface non-microporeuse. Elle est déterminée généralement à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption qui peut être exprimé par l'équation de BET (Brunauer, Emmet et Teller), on parle alors de surface spécifique de BET (S_{BET}), ou bien par l'équation de Langmuir, on parle de surface spécifique de Langmuir (S_L).

2.4. Autres propriétés

Il existe d'autres paramètres permettant de caractériser un charbon actif dont on peut citer : degré d'activation ; granulométrie ; dureté ; masse volumique ; taux des cendres...etc.

3. Elaboration des adsorbants

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables ; des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et des eaux résiduaires industrielles. D'ailleurs, le charbon actif est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement. Il peut être obtenu à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone organique, d'origine végétale ; animale ou minérale, après un traitement convenable.

La préparation et l'activation du charbon actif comporte deux processus : l'activation chimique du précurseur (imprégnation) et l'activation thermique (calcination) [8].

- **Activation chimique**

L'activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique comme un acide ; une base ou un sel. Ces derniers favorisent la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures comprises entre 400 et 800 °C plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Dans le procédé d'activation chimique, la pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La surface spécifique du charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation de l'agent chimique. Plus le degré d'imprégnation est élevé, plus la surface spécifique est grande [9].

- **Activation thermique**

La calcination (ou carbonisation) est la décomposition thermique des matières carbonées à des hautes températures. Elle permet l'élimination d'une partie des hétéro-éléments (oxygène, hydrogène et azote) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) [10]. La température de calcination (ou carbonisation) ; vitesse de chauffe et le temps de carbonisation sont les principaux paramètres de fonctionnement impliqués dans le processus, cette étape permet la conversion du solide [11].

4. Utilisation

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines dont on peut citer [12] :

- **Filtration**

- Systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques ;
- Décontamination de l'eau potable ;
- Masques à gaz ;
- Filtres à cigarettes ;
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé ;
- Filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux) ;
- Système de filtration pour aquarium...etc.

- **Chimie**

- Déchloration des eaux ;
- Traitement des effluents liquides ;
- Décoloration du sucre ;
- Décaféination du café : avec de l'eau ;
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés ;
- Elimination des hydrocarbures dans l'eau...etc.

- **Industrie**

- Extraction de l'or des minerais ;
- Stockage de l'hydrogène ;
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs...etc.

5. Méthodes de régénération du charbon actif

Le charbon actif est dit saturé ou sursaturé lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés. Après son contact avec le fluide à traiter, le charbon actif ne pourra plus jouer son rôle : d'une part, l'épuration n'aura pas lieu et, d'autre part, une désorption pourra même se produire lorsque le matériau est mis en contact avec une solution moins concentrée. Il faut donc penser à régénérer le matériau adsorbant saturé pour le rendre de nouveau actif pour une nouvelle application [13,14].

La régénération aussi appelée réactivation est un procédé d'élimination des composés préalablement adsorbés de la structure poreuse du charbon actif. Elle peut se faire par plusieurs méthodes : thermiques ; chimiques ; électrochimiques ; biologiques ; microbiologiques et à la vapeur.

5.1. Régénération thermique

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. La régénération thermique consiste en un séchage ; une désorption thermique des composés et un traitement à température élevée (700 à 1000 °C) au sein d'une atmosphère contrôlée (en présence d'un gaz inerte ou d'un oxydant (vapeur d'eau ou CO₂)). Il y a une perte de charbon de l'ordre de 7 à 10 %. Son prix est élevé vu l'obligation d'utilisation des fours électriques [15-17].

5.2. Régénération chimique

Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température élevée. Il s'effectue en présence de réactifs chimiques (acide ; base ; sel...etc.) permettant la dégradation des polluants adsorbés. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbon actif (environ 1 %). Les polluants sont ensuite détruits par incinération. Après la régénération thermique, c'est la méthode la plus courante. Elle a été mise en place pour réduire les coûts énergétiques et améliorer le rendement de la méthode thermique [18,19].

5.3. Régénération électrochimique

La régénération des charbons actifs par voie électrochimique est réalisée en présence d'électrolyte, tel que NaCl ; Na₂SO₄ ou NaHCO₃ sous pression atmosphérique et à température ambiante [20]. Les mécanismes impliqués correspondent à une électro-désorption des polluants (suivie de leur destruction en phase liquide) et/ou à leur dégradation directement en phase adsorbée. L'efficacité de la technique dépend de plusieurs paramètres comme le choix de l'électrolyte ; choix de l'emplacement du charbon actif (à la cathode ou à l'anode) ; sa concentration et la densité du courant [21].

5.4. Régénération à la vapeur

C'est une méthode très utile dans les procédés industriels, particulièrement dans le traitement des COV (Composés Organiques Volatils). Dans le cas des charbons actifs, elle est utilisée pour la désorption des charbons saturés en adsorbats très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être réservé pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon [17].

5.5. Régénération microbiologique

Cette méthode est basée sur les microorganismes qui dégradent les substances polluantes. On peut citer deux grandes variantes existant :

- Charbons actifs biologiques : l'introduction des microorganismes sur les carbones activés peut avoir lieu avant l'adsorption.
- Bio-régénération : le contact entre les microorganismes et les adsorbants se déroule après l'adsorption [14].

5.6. Régénération biologique

La régénération biologique consiste à utiliser des bactéries qui peuvent dégrader qu'un seul type de polluants, car elles sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour lesquelles elles ont été génétiquement programmées. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative [19].

II. Synthèse et caractérisation des adsorbants

1. Synthèse

L'objectif de cette étude consiste à préparer des charbons actifs à partir des déchets alimentaires (coquilles des noix récoltés dans la région de Boumerdes), afin d'obtenir un adsorbant applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile. Les agents activant utilisés sont, l'acide sulfurique (H_2SO_4) et une base d'hydroxyde de sodium (NaOH). Cette étude vise un double intérêt : la préparation des charbons actifs à faible coût économique comparables aux charbons commerciaux et la valorisation de ce déchet dans le traitement des eaux polluées en métaux lourds et colorants. La préparation de charbon actif comporte plusieurs étapes :

- **Lavage** : les coquilles obtenues après décorticage des noix sont lavées plusieurs fois, avec de l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu' à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de lavage claires.
- **Séchage** : réalisé dans une étuve, pendant 24 h à 110 °C. En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques.
- **Broyage** : effectué afin d'obtenir des matériaux homogènes de différentes granulométries, généralement inférieure à 2 mm.
- **Tamissage** : les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur d'où deux fractions ont été obtenues selon leur granulométrie : poudre et granulé.
- **Lavage et séchage** : les coquilles broyées et tamisées sont lavées avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés et séchées à 110 °C pendant 24 h avant de passer à l'étape d'activation. Par la suite, un traitement chimique (imprégnation) et une calcination ont été effectués pour améliorer le pouvoir adsorbant grâce à l'augmentation de la dimension des pores en surface et en profondeur. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé d'élaboration du charbon actif.

1.1. Activation chimique (Imprégnation)

Une partie d'échantillon est traitée chimiquement avec l'acide sulfurique (H_2SO_4). Une masse de 900 g de broyat est imprégnée dans 1 L de solution de H_2SO_4 concentrée sous agitation pendant 24 h. L'autre moitié est imprégnée dans 1 L d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 1 M sous agitation pendant 24 h. Le choix du temps d'imprégnation est de sorte que l'acide ou la base puisse occuper toute la surface offerte par le substrat. Les échantillons récupérés sont très humides, ils sont soumis à un séchage à l'étuve à 110 °C pendant 1 h de temps.

1.2. Activation thermique (Calcination)

La calcination de ces deux échantillons secs est faite dans un four à moufle à température de 250 °C pendant 2 h. Après avoir calciné les échantillons, ils sont lavés et séchés puis stockés dans des flacons en verre pour éliminer toute trace d'humidité, ces adsorbons seront utilisés dans les tests expérimentaux.

Les principales étapes de préparation du charbon actif sont résumées dans l'organigramme suivant (figure III.1) :

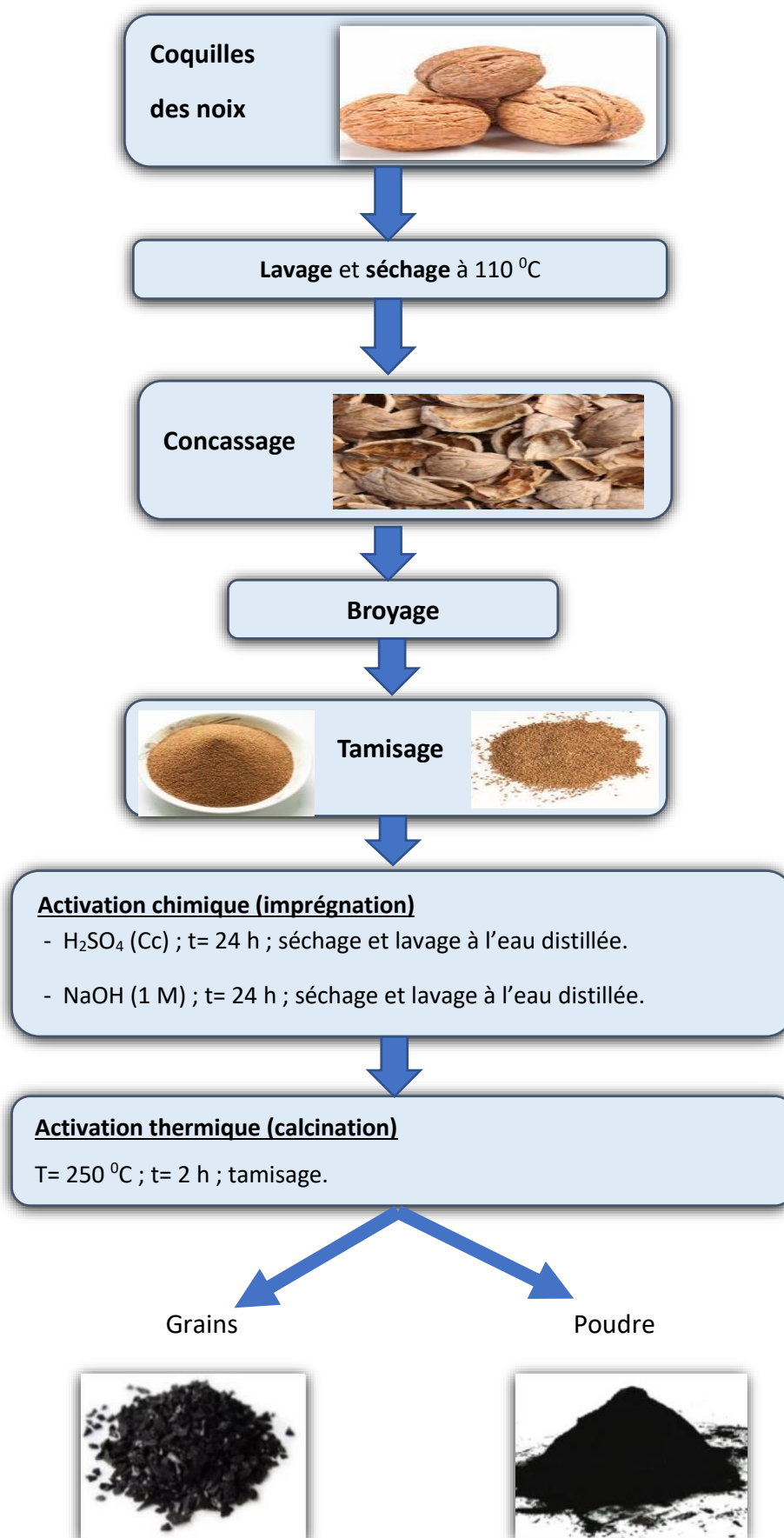


Figure III.1 : Etapes de synthèse des charbons actifs.

2. Méthodes de caractérisation

L'emploi des supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon utilisé [22].

2.1. Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente, elle permet de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière [23]. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde maximale de colorant "Rouge Congo" ($\lambda_{\max} = 494 \text{ nm}$) en utilisant des cuves en plastique de 1cm de trajet optique contenant la solution à analyser.

L'absorbance A d'une solution est définie par :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1)$$

Connaissant l'absorbance, la loi de Beer - Lambert ci-dessous permet d'accéder à la concentration de la molécule dosée.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (2)$$

ε : coefficient d'extinction du chromophore ($\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; C : concentration de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; l : trajet optique (cm).

Afin de connaître la concentration en colorant d'une solution, une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration est nécessaire. Cette courbe est donc obtenue en portant l'absorbance de la solution mesurée à une longueur d'onde de $\lambda_{\max} = 494 \text{ nm}$ en fonction des concentrations en colorant prises entre 0 et 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse des matériaux par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type SPECTRUM TWO, en utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat [24].

2.3. Méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) [25]

La structure des adsorbants peut être définie par sa surface spécifique ; son volume poreux ; la forme et le diamètre de ses pores. La détermination de ces caractéristiques repose sur les courbes d'adsorption et de désorption d'azote obtenues à 77 K. Le calcul de la surface spécifique se fait par l'exploitation de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. La quantité de gaz

permettant de couvrir toute la surface de l'adsorbant d'une couche mono moléculaire exprimée par V_m dans l'équation de BET, permet d'accéder à la surface de l'adsorbant. En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

P : pression de l'azote à l'équilibre (mm Hg) ; P_0 : pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K (mm Hg) ; V_m : volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ; V_{ads} : volume du gaz adsorbé sous pression P ; C : constante caractéristique du système gaz-solide.

La surface spécifique :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (4)$$

σ : aire d'encombrement superficiel de la molécule du gaz adsorbé ; N : nombre d'Avogadro ($6,025 \cdot 10^{23} \text{ molecule} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; V_M : volume molaire des gaz parfaits ($22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans les conditions normales de température et de pression) ; V_m : déduit de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant $P/V_{ads} \cdot (P_0-P) = f(P/P_0)$.

2.4. Fluorescence des rayons X (FX)

C'est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés (minéraux ; céramiques ; ciments ; métaux ; verres...etc.) sous forme solide ou liquide. La concentration d'un échantillon inconnu est déterminée par des courbes d'étalonnage qui sont tracées pour chaque élément après avoir fixé tous les paramètres de mesure (kV-mA ; cristal analyseur ; collimateur ; longueur d'onde d'émission ; temps de mesure et le détecteur). Le spectromètre séquentiel (à dispersion de longueur d'onde) utilisé est de type « BRUKER-AXS : S8 TIGER » avec une anode en rhodium et un logiciel pour le traitement des données : Spectra plus.

2.5. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur une poudre est une méthode non destructive. Elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau, par comparaison avec un fichier de références. Cette technique consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde λ compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orientée. Les rayons X sont diffus sans perte d'énergie par les électrons. Dans les solides cristallins où les objets diffusants sont disposés de façon périodique, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. Le diffractomètre des rayons X utilisé est « PANalytical : Empyran » équipé d'un détecteur « Datacollector de PANalytical » avec faisceau de rayonnement $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonctionnant à la tension 45 kV et au courant 40 mA avec une cible de cuivre. Les données en 2θ ont été recueillies entre 10 et 80 degrés sur des échantillons en poudre. Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [26] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

λ : longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$) ; d : distance interréticulaire entre les plans diffractant ; θ : angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

2.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

C'est une technique de microscopie électronique non destructive capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Elle permet d'accéder à l'aspect morphologique de l'espèce analysée. L'analyse est effectuée avec un microscope électronique à balayage de marque « FEI » modèle « Quanta 650 » équipé d'un détecteur LFD (Large Field Detector), avec un voltage de 15 KV ; pression de 80 Pa et une source en tungstène.

2.7. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [27]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (concentrée) ou de soude (10%), pour ajuster le pH de 1 à 13 à une solution de nitrate de potassium KNO_3 (0,01 M) de volume 20 mL, à la température ambiante. Lorsque le pH de la solution de KNO_3 est fixé, on y additionne 0,2 g de charbon actif synthétisé. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 2,5 h et le pH final est alors noté. On porte sur un graphe $\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ où $\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par l'origine donne le point isoélectrique.

2.8. Test de relargage

Le teste de relargage est effectué afin de vérifier si l'adsorbant libère des protons dans le milieu réactionnel, en prenant un bécher contenant un volume de 50 mL d'eau bi-distillée de pH égal à 4.72 (pour CAA) et de 10.04 (pour CAB) dans lequel, une masse de 0.3 g d'adsorbant est introduite. Le mélange est soumis à une agitation magnétique (250 trs.min^{-1}) à la température de 20°C durant 30 min. Le pH est mesuré au moyen d'un pH-mètre étalonné avec des solutions tampons avant de faire les mesures.

2.9. Test de stabilité de pH en fonction de la dose de l'adsorbant

Pour vérifier si la quantité d'adsorbant a un effet sur le pH du milieu réactionnel, un test est effectué en prenant des béchers qui contiennent un volume de 20 mL d'eau distillée avec des quantités différentes du charbon actif traité par l'acide (CAA) d'une part et par la base (CAB) d'autre part. On porte les mélanges en agitation magnétique (250 trs.min^{-1}) à la température ambiante durant 1,5 h.

2.10. Test de pH libre (pH_{libre})

Pour déterminer le pH_{libre} des solutions des deux types des charbon actifs (CAA et CAB), on a introduit dans deux béchers un volume de 50 mL d'eau distillée avec une quantité de 0.3 g de CAA et CAB. Les pH obtenus dans chaque bécher donnent la valeur du pH_{libre} .

2.11. Test de conductivité

Dans le but de connaître la conductivité des milieux réactionnels pour CAA et CAB, on a introduit un volume d'eau distillée de 80 mL dans deux béchers avec une quantité de 0.6 g des charbons actifs. Après agitation, les conductivités sont mesurées à l'aide d'un conductimètre.

2.12. Taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [28]. Deux creusets en céramique contiennent 1 g de CAA et CAB sont séchés dans une étuve à 110 °C pendant 1 h de temps. A leur sortie de l'étuve, ils sont subis à un refroidissement à température ambiante dans un dessiccateur puis on les a repesés.

Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{(m_3 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad (6)$$

m_1 : masse initiale du CA utilisée (g) ; m_2 : masse du creuset rempli après séchage (g) ; m_3 : masse du creuset rempli avant séchage (g).

2.13. Taux des cendres

Il s'agit de la partie inorganique ; inerte ; amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux des cendres est déterminé par la méthode décrite en littérature [28]. Deux échantillons de 1 g de CAA et de CAB respectivement sont séchés dans une étuve à 110 °C pendant 24 h puis placés dans deux creusets en céramique. Ces creusets sont introduits dans un four réglé à 450 °C et maintenus pendant 2 h à cette température. Après refroidissement à température ambiante dans un dessiccateur, on a pesé à nouveau les creusets.

Le taux des cendres (% C) est calculé comme suit :

$$C(\%) = \frac{(m_3 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad (7)$$

m_1 : masse initiale du CA utilisée (g) ; m_2 : masse du creuset rempli avant carbonisation (g) ; m_3 : masse du creuset rempli après carbonisation (g).

*Références bibliographiques du chapitre III**(Elaboration et caractérisation des charbons actifs)*

- [1] I. Ali, V. Gupta. Advances in water treatment by adsorption technology, Nat. protoc, 1 (6) **(2006)** 2661-2667.
- [2] C. Cardot, « les traitements de l'eau », Ed ellipses, **(1999)** 89-95.
- [3] M. Dubinin, Porous structure and adsorption properties of active carbons, Chem. phys. carbon, 2 **(1966)** 51-120.
- [4] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu and T.J. Bandoz, Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, Carbon, 46 (11) **(2008)** 1475-1488.
- [5] H.P. Boehm, Chemical identification of surface groups, Adv. Catal, 16 **(1966)** 179-274.
- [6] M. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla and F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, Carbon, 37 (8) **(1999)** 1215-1221.
- [7] T. Budinova, N. Petrov, V. Minkova and K. Gergova, Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials, J. Chem. Technol. Biotechnol, 60 (2) **(1994)** 177-182.
- [8] D. Bamba, B. Dongui, A. Trokourey, G. E. Zoro, G.P. Athéba, D. Robert et J.V. Wéber, Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron, J. Soc. Ouest-Afr. Chim, **(2009)** 41-52.
- [9] K.-W. Jung, B.H. Choi, M.-J. Hwang, J.-W. Choi, S.-H. Lee, J.-S. Chang and K.-H. Ahn, Adsorptive removal of anionic azo dye from aqueous solution using activated carbon derived from extracted coffee residues, J. Clean. Prod, 166 **(2017)** 360-368.
- [10] M.J. Ahmed and t S.K. Theydan, Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics, Powder Technol, **(2012)** 237-245.
- [11] L. Mouni, D. Merabet, A. Bouzaza and L. Belkhiri, Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone, Desalination, 276 **(2011)** 148.
- [12] S. Degrémont, Mémento technique de l'eau, Ed du cinquantenaire, 2 **(1989)**.
- [13] N. BOUCHELKIA, Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube. Thèse de Magister Université A. MIRA-BEJAIA, **(2015)**.
- [14] M. BELHAMDI Badreddine, Mécanisme d'adsorption des acides aminés sur charbon actif-Régénération in situ du charbon actif par voie chimique, thèse de doctorat de Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene, Alger, **(2018)**.
- [15] P. le Cloirec, Adsorption en Traitement de l'air, Ed. Techniques Ingénieur **(2003)**.
- [16] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M.J. Sanchez-Montero and C. Izquierdo, Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: thermal regeneration, Micropor. Mesopor. Mat, 202 **(2015)** 259-276.
- [17] L.Huang, M.Wang, C.Shi, J.Huang and B.Zhang, «Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H3PO4 activation», Desalination. Water. Treat **(2013)** 1-10.

- [18] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M.J. Sanchez-Montero and C. Izquierdo, Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: chemical, microbiological and vacuum regeneration, *Micropor. Mesopor. Mat*, 202 (**2015**) 277-296.
- [19] I.Tchakala, L.Moctar BAWA, G.DJANEYE-BOUNDJOU, K.S.DONI et P NAMBO, «Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H_3PO_4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton», *Int. J. Biol. Chem. Sci*, 6 (1) (**2012**) 461-478.
- [20] H. Zhang, Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method, *J. Chem. Eng*, 85 (1) (**2002**) 81-85.
- [21] O. Zanella, I.C. Tessaro and L.A. Féris, Desorption-and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon, *Chem. Eng. Technol*, 37 (9) (**2014**) 1447-1459.
- [22] S. Hazourli, M. Ziat, A. Hazourli, M. Cherifi. Valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes- *Revue des Energie Renouvelables ICRES-07 Tlemcen* (**2007**) 187-192.
- [23] B. Clark, T. Frost and M. Russell, *UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation and data handling*, Springer. Sci, (**1993**).
- [24] J. Rivera-Utrilla and M. A. Ferro-Garcia, *J. Sci. Technol*, 3 (**1986**) 293.
- [25] T.G Lamond, H. Marsh, The surface properties of carbon II. III, *Carbon*, 1 (**1964**) 281-307.
- [26] B. PANICAUD, Contraintes de croissance et cinétiques d'oxydation dans des couches d'oxydes thermiques de Fer et de Nickel ; Etude in-situ par Diffraction des Rayons X et modélisation, thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle, département Sciences des matériaux, (**2004**).
- [27] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan and S. Ismadji. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *J. Hazard. Mater*, 146 (**2007**) 237-242.
- [28] M. J. Ahmed and S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, *Fluid. Ph. Equilibria*, 317 (**2012**) 9-14.

CHAPITRE.IV

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Caractérisation de l'adsorbant

Dans cette partie, nous exposons les résultats obtenus lors de la caractérisation physico-chimique des adsorbants préparés à base des coquilles des noix par différentes techniques d'analyse : analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ; spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ; Diffraction des Rayons X (DRX) et la Fluorescence X (FX).

I.1. Analyse par Fluorescence X (FX)

Cette technique permet d'identifier la plupart des éléments chimiques qui composent nos échantillons. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (IV.1) suivant :

Tableau IV.1 : Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%).

Eléments chimiques	CAA (%) massique	CAB (%) massique
Na ₂ O	0.11	6.99
MgO	0.02	0.07
Al ₂ O ₃	5.33	0.02
SiO ₂	0.21	0.04
P ₂ O ₅	0.02	0.04
SO ₃	8.10	6.90
K ₂ O	0.14	0.40
CaO	0.22	0.42
TiO ₂	< 0.01	< 0.01
MnO	< 0.01	< 0.01
Fe ₂ O ₃	0.05	< 0.01
Cr ₂ O ₃	< 0.001	< 0.001
V ₂ O ₅	< 0.001	< 0.001
NiO	0.0013	< 0.001
CuO	< 0.001	0.0012
ZnO	0.0030	< 0.001
SrO	< 0.001	< 0.001
Rb ₂ O	< 0.001	< 0.001
PbO	< 0.001	< 0.001
ZrO ₂	< 0.001	< 0.001
Cl	0.01	0.03
BaO	<0.001	<0.001
Perte au feu P.A.F (%)	86.19	85.18
TOTAL (%)	100.39	100.06

Le tableau montre que les deux charbons préparés à base de coquilles des noix sont riches en éléments minéraux. Ces éléments sont généralement sous forme d'oxydes comme MgO ; Na₂O ; Al₂O₃ ; SiO₂ et P₂O₅. Par contre, les compositions sous forme de trace sont obtenues à cause des erreurs dues aux supports utilisés.

I.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et amorphes présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre des mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. Les résultats de l'analyse par DRX des deux échantillons du charbon actif sont représentés dans le tableau (IV.2) et la figure (IV.1) suivantes :

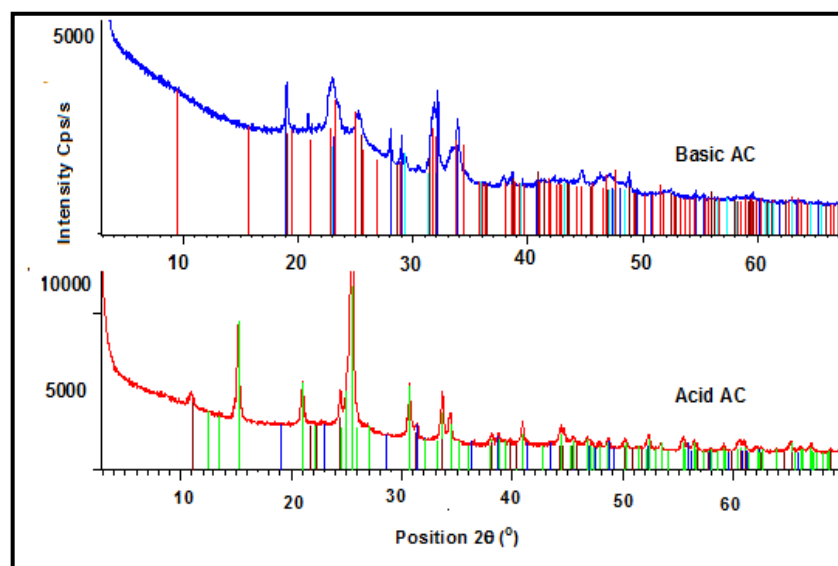


Figure IV.1 : Diffractogrammes des RX de CAA et CAB.

On y voit des raies fines. Les espèces minérales identifiées pour les deux échantillons étudiés sont représentées sur le tableau (IV.2) :

Tableau IV.2 : Composition minéralogique des charbons CAA et CAB.

Adsorbants	Composition chimique
CAB	- Thenardite ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}$) ; - Burkeite ($\text{Na}_4\text{SO}_4_{1.51}(\text{CO}_3)_{0.49}$; - Anhydrite $\text{Ca}(\text{SO}_4)$; - Calcite (CaCO_3).
CAA	- Anhydrite (CaSO_4) ; - Millosevichite ($\text{Al}_2\text{O}_{12}\text{S}_3$) ; - Composé inorganique ($\text{Al}_1\text{K}_1\text{O}_8\text{S}_2$).

Il ressort des résultats obtenus par l'analyse minéralogique, la présence de plusieurs éléments chimiques tels que le thenardite ; burkeite ; anhydrite et la calcite dans le CAB, et dans le CAA, la présence de l'anhydrite ; millosevichite et le composé inorganique ($\text{Al}_1\text{K}_1\text{O}_8\text{S}_2$).

I.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est considérée comme une autre méthode d'étude de la structure des charbons actifs, et par conséquent comme un moyen d'identification des principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Les spectres d'analyse par IR des deux charbons actifs préparés sont représentés sur la figure (IV.2) :

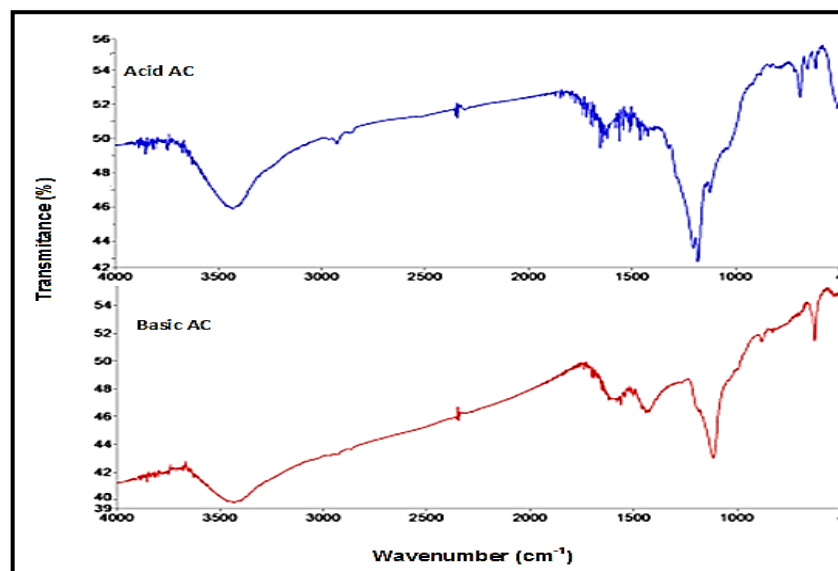


Figure IV.2 : Spectre FTIR des charbons actifs élaborés CAB et CAA.

Les résultats obtenus indiquent que la surface de la poudre présente une large bande à 3500 cm^{-1} et de nombreux pics d'absorption correspondant à divers groupements fonctionnels, qui sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Ces liaisons sont dues aux forces d'attraction entre les sites chargés positivement et les charges négatives ou des doublets libres des hétéroatomes de l'adsorbant. Le tableau (IV.3) regroupe les positions et l'identification des bandes observées par une table internationale de spectroscopie des adsorbants CAB, CAA.

Tableau IV.3: Position et identification probable des bandes observées des CAB et CAA.

Adsorbant	Numéro de pic	Nombre d'onde (cm^{-1})	Fonction chimique
CAA	1	3569.44	O-H alcool libre.
	2	2333.33	$\text{C}\equiv\text{C}$
	3	1805.55	$\text{C}=\text{O}$
	4	1305	$\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H (CH}_3\text{)}$
CAB	1	3597.22	O-H alcool libre.
	2	2416.66	O-H acide carboxylique.
	3	1569.44	$\text{C}=\text{C}$ aromatique.
	4	1888.88	$\text{C}=\text{O}$ anhydre.
	5	1375	$\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H (CH}_3\text{)}$

I.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microstructure des charbons actifs préparés à base des coquilles des noix a été observée au microscope électronique à balayage pour visualiser la répartition des pores sur la surface externe des adsorbants. Les images obtenues sont représentées sur les figures (IV.3 ; IV.4 ; IV.5 et IV.6).

Les résultats obtenus pour le charbon actif traité par la base (CAB) :

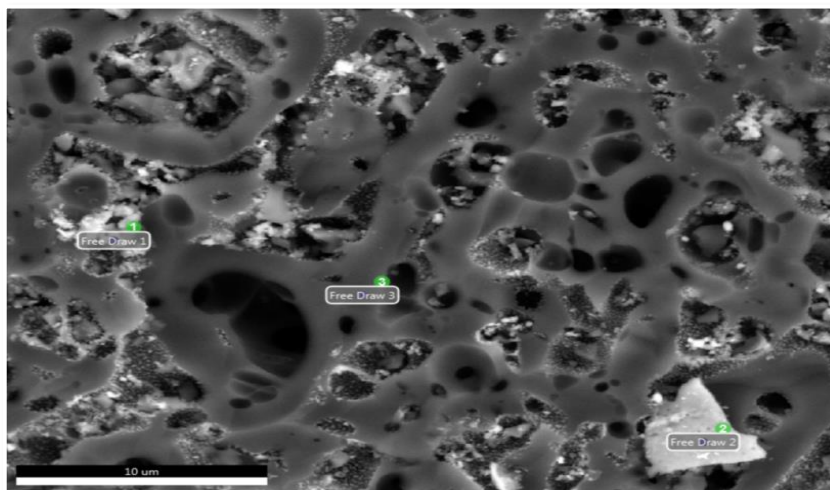


Figure IV.3 : Micrographie par l'analyse MEB du CAB.

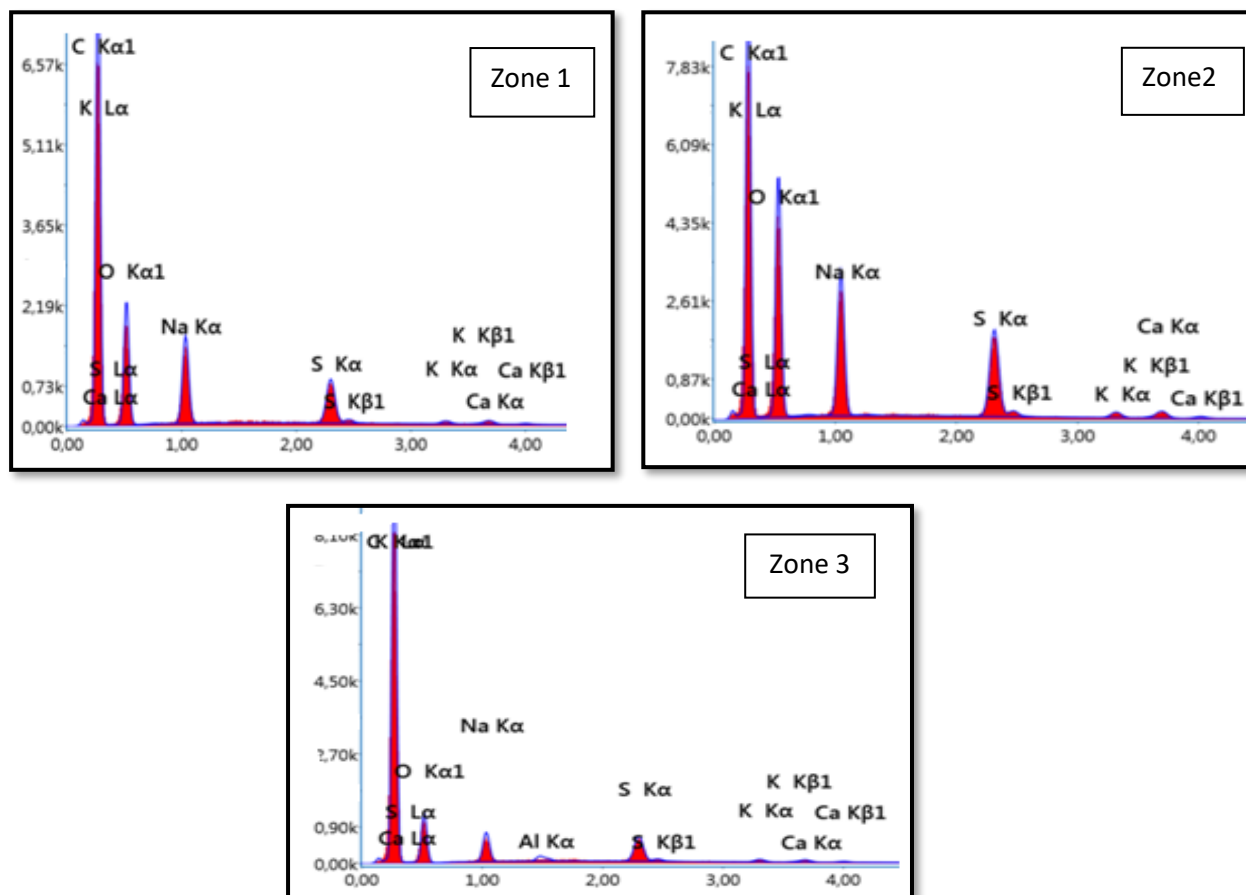


Figure IV.4 : Représentation graphique des résultats quantitatifs de CAB.

Tableau IV.4 : Pourcentages massiques des éléments du CAB.

	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Elément	Masse (%)	Masse (%)	Masse (%)
C	49.62	60.23	71.84
O	30.21	24.14	17.04
Na	11.36	9.39	4.68
S	6.91	4.84	4.24
K	0.73	0.55	0.76
Ca	1.17	0.85	0.87
Al	0	0	0.57

Les résultats obtenus pour le charbon actif traité par l'acide :

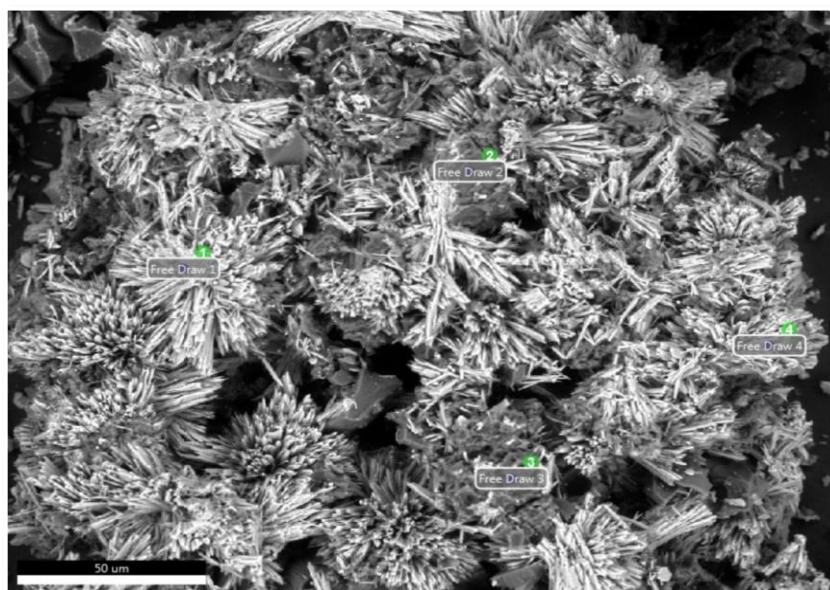


Figure IV.5 : Micrographie par Analyse MEB du CAA.

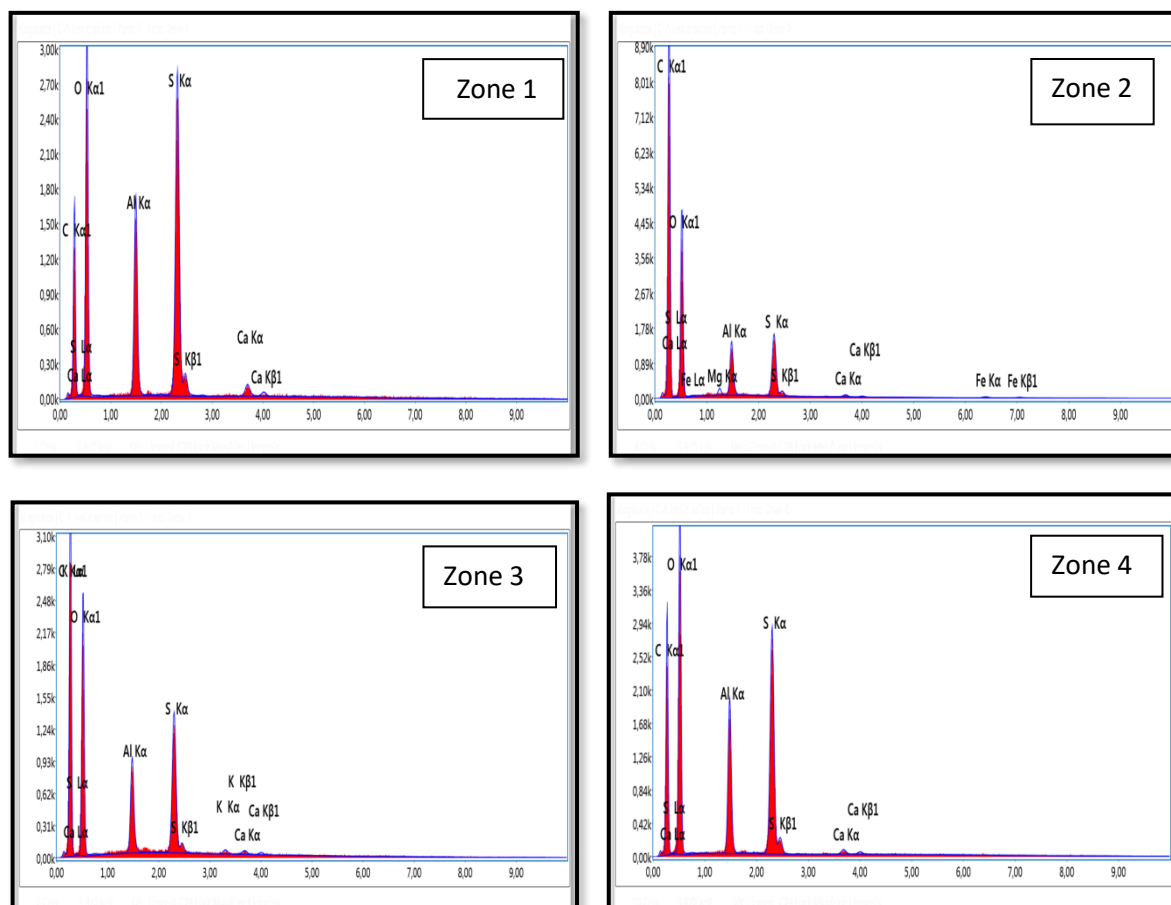


Figure IV.6 : Représentation graphique des résultats quantitatifs de CAA.

Tableau IV.5 : Pourcentages massiques des éléments du CAA.

	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
Elément	Masse (%)	Masse (%)	Masse (%)	Masse (%)
C	33.80	56.05	50.02	39.27
O	35.20	32.21	33.10	26.70
S	20.76	6.32	10.76	15.92
K	0	0.55	0.53	0
Ca	1.61	0.45	0.60	0.69
Al	8.62	3.81	5.00	7.42
Fe	0	0.65	0	0
Mg	0	0.50	0	0

Les images MEB révèlent que les surfaces extérieures des charbons actifs sont pleines de cavités qui diffèrent d'un charbon à un autre, par la réaction de l'agent activant sur la surface du charbon actif plus ou moins homogènes, elles sont de différentes tailles et formes. Ces cavités sont les pores externes qui représentent les canaux principaux pour accéder à la surface interne (micropores et mésopores) des charbons actifs.

Le grossissement le plus élevé montre clairement que la surface de chaque adsorbant contient un nombre considérable de pores. On observe que les pores du CAB sont plus vastes et plus nombreux que ceux du CAA.

I.5. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le point de charge nulle est une caractéristique importante à déterminer dans le cas de l'adsorption de molécules ioniques. En effet, la connaissance de ce paramètre pour les adsorbants nous permet de prévoir la possibilité de l'adsorption de ces molécules dans un domaine de pH donné. Ce point correspond à la charge nulle de ce matériau : au-dessous de ce point le matériau a une charge positive. En revanche, en dessus de ce point sa charge est négative.

La figure (IV.7) suivante représente la variation du pH_f en fonction du pH_i de CAB et CAA :

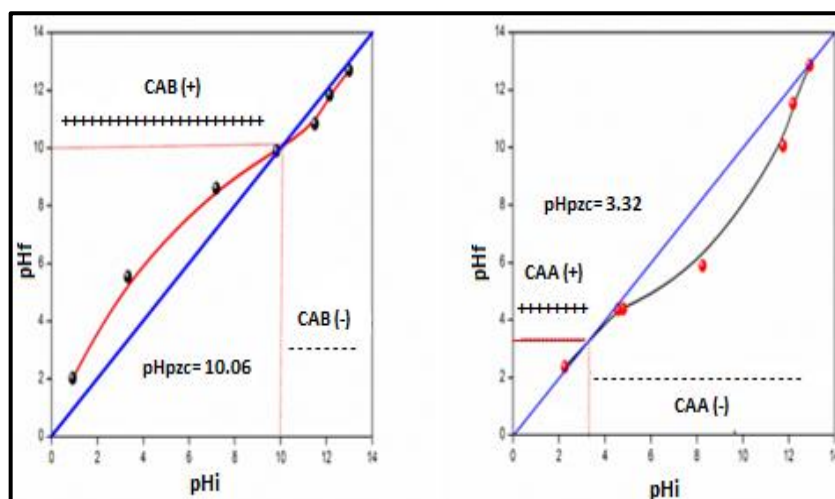


Figure IV.7 : Variation du pH_f en fonction du pH_i de CAB et CAA.

Les valeurs des pH_{pzc} déduits des courbes précédentes des matériaux CAA et CAB sont respectivement égales à 3.32 (caractère acide) et 10.06 (caractère basique).

I.6. Test de relargage (stabilité)

Cette étude nous permet de savoir si l'adsorbant libère des protons en solution ou non. La figure (IV.8) illustre la variation du pH en fonction du temps.

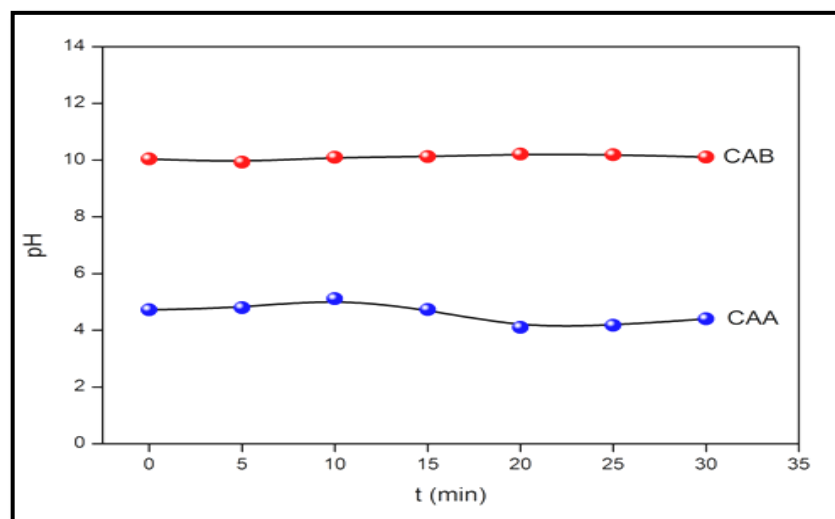


Figure IV.8 : Variation du pH en fonction du temps de CAA et CAB.

La figure montre que la variation du pH est pratiquement constante (de l'ordre de 4 pour CAA, et 10 pour CAB). Cela signifie que notre charbon ne libère pas des protons en solution aqueuse, donc il n'a pas d'influence sur le pH de la solution étudiée.

I.7. Test de stabilité du pH en fonction de la dose

L'étude de la variation du pH en fonction de la dose de nos adsorbants vérifie si la quantité d'adsorbant a un effet sur le pH du milieu réactionnel ou non. La figure (IV.9) représente la variation du pH en fonction de la dose des deux adsorbants (CAA et CAB).

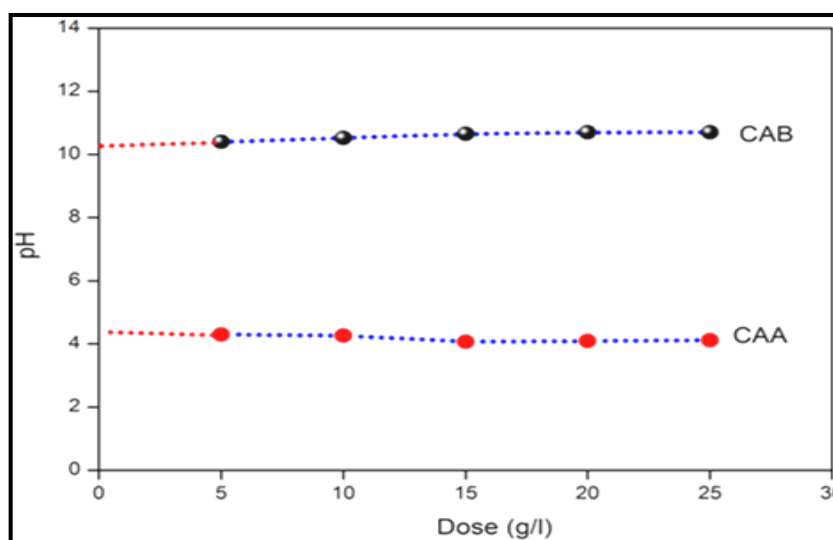


Figure IV.9 : Variation du pH en fonction de la dose de CAA et CAB.

La figure montre que la valeur du pH pour les deux adsorbants reste constante quel que soit la dose de ces derniers. Le pH déduit de la courbe expérimentale est au voisinage de 4 pour le CAA, et 10 pour le CAB. Donc nous pouvons dire que la masse de l'adsorbant n'a pratiquement aucun effet sur la variation du pH.

I.8. Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants

Les propriétés physico-chimiques des charbons actifs étudiés au cours de ce travail sont : le taux d'humidité (%H) ; teneur en eau (E%) ; taux des cendres (%C) ; pH libre (pH_{libre}) ; pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) et la conductivité (ϵ). Le tableau (IV.6) résume les caractéristiques physico-chimiques des CAA et CAB.

Tableau IV.6 : Caractéristiques physico-chimiques des CAA et CAB.

Caractéristiques	CAA	CAB
H (%)	0.1	0.1
E (%)	0.0998	0.0996
C (%)	13.81	14.82
pH _{libre}	4.7	10.02
pH _{PZC}	3.32	10.06
ϵ (μ s)	296.2	1212

En pratique, tous les solides par leur contact permanent avec l'air ou par leur stockage, se chargent d'une certaine humidité. C'est le cas de nos échantillons qui piègent des molécules d'eau dans ses structures et même à la surface. L'humidité finale obtenue calculée est de 0.1%.

D'après le tableau, on remarque que le CAB a une conductivité très importante que celle de CAA.

II. Exemple d'application pour l'élimination du RC sur CA [1]

L'exemple d'application présenté dans cette partie, porte sur l'élimination d'un colorant Rouge Congo (RC) par un adsorbant élaboré à base des coquilles des noyaux d'abricots activé par l'acide phosphorique (NATA), réalisé par Mr M. Abbas qui a fait l'objet d'une publication internationale. Ceci nous permettra d'avoir une idée sur le protocole adapté dans le domaine d'adsorption. Cet exemple est considéré similaire à celui programmé avant l'épidémie de covid-19 pour un colorant et un métal lourd. D'où nous aurons l'honneur de présenter les résultats relatifs à l'adsorption du RC sur un adsorbant NATA. A cet effet, nous présenterons successivement :

- L'influence des paramètres opératoires (temps de contact ; concentration du colorant ; pH ; granulométrie ; vitesse d'agitation et la dose de l'adsorbant) ce qui permettra de connaître l'efficacité de l'adsorption par rapport à ces paramètres ;
- La modélisation des cinétiques d'adsorption qui permet de comparer les capacités d'adsorption théoriques et expérimentales ;
- La modélisation des isothermes d'adsorption dans les conditions optimales qui a pour but de déterminer la capacité d'adsorption maximale du polluant ;
- L'étude de l'effet de la température qui permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques, et de prévoir la nature du processus d'adsorption.

II.1. Etude paramétrique du RC

L'étude paramétrique consiste à optimiser les paramètres liés directement à la capacité d'adsorption tel que : le temps de contact ; concentration initiale du colorant ; pH du milieu ; granulométrie de l'adsorbant ; vitesse d'agitation ; dose de l'adsorbant ; effet de la masse d'adsorbant sur le pH et la température. Les concentrations résiduelles en colorant RC seront déterminées par analyse spectrophotométrique UV-visible dont la courbe d'étalonnage a été convenablement tracée. Notons que chaque paramètre optimal est déduit par le tracé de sa courbe : quantité adsorbée en polluant en fonction du paramètre étudié.

II.1.1. Influence de la concentration du polluant et du temps de contact

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants pour atteindre l'équilibre qui correspond à la saturation des sites de fixation. L'influence du temps sur la quantité adsorbée pour les différentes concentrations (50-80-100 mg. L⁻¹) est représentée par la figure (IV.10) pour laquelle on remarque que :

- L'augmentation de la concentration initiale du polluant RC entraîne une augmentation de la quantité adsorbée ;
- La même allure des courbes est obtenue pour les différentes concentrations étudiées ;
- Les trois courbes présentent trois domaines : entre 0 et 10 min l'adsorption est rapide à cause de la disponibilité des pores ; de 10 à 40 min l'adsorption est progressive (moins rapide par rapport à la première phase) ceci peut s'expliquer du fait que les pores sont déjà occupés (diminution du nombre de sites disponibles) ; enfin de 40 à 60 min l'équilibre est atteint c'est la saturation. Le temps d'équilibre déduit de cette courbe est de 40 min.

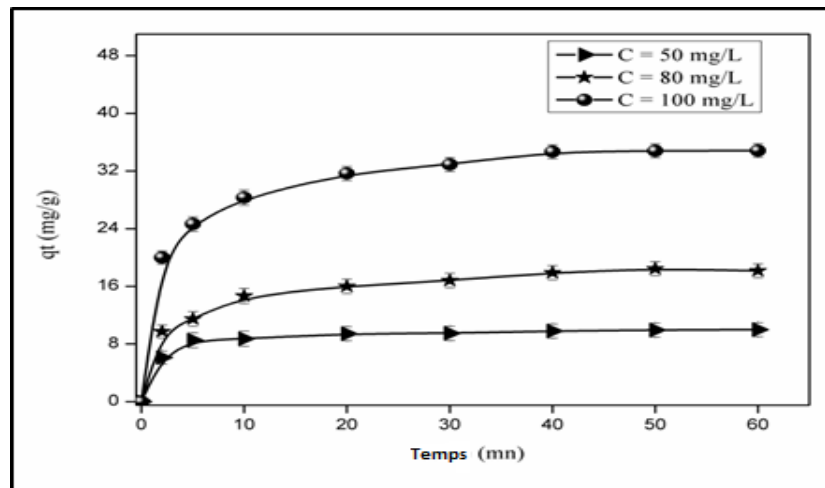


Figure IV.10 : Effet de la concentration initiale du colorant RC et du temps de contact sur la capacité d'adsorption [1].

($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $d = 1\text{ g. L}^{-1}$; $V = 10\text{ mL}$; $\text{pH} = 13$; $\phi = [800-1000]\text{ }\mu\text{m}$; $v = 300\text{ trs. min}^{-1}$)

II.1.2. Influence du pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. L'effet du pH sur la capacité d'adsorption du polluant sur l'adsorbant est représenté sur la courbe de la figure (IV.11) suivante :

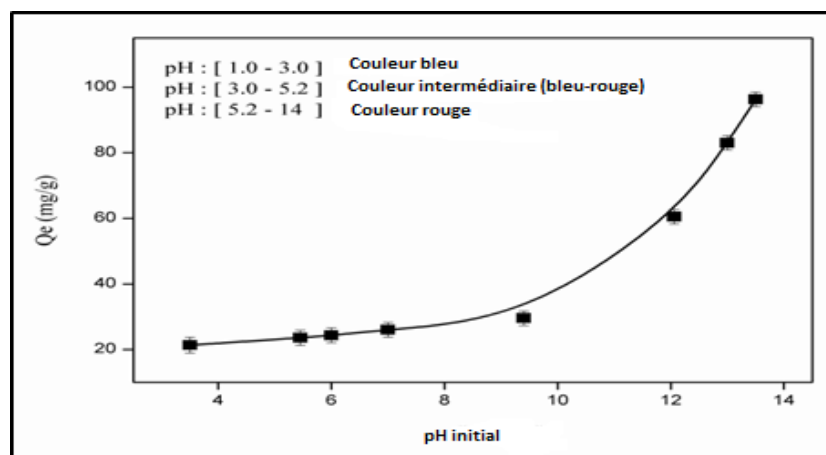


Figure IV.11 : Effet du pH sur l'adsorption du RC [1].

($d = 1\text{ g. L}^{-1}$; $V = 10\text{ mL}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0 = 100\text{ mg. L}^{-1}$; $t = 40\text{ min}$; $v = 300\text{ trs. min}^{-1}$)

On remarque d'après la courbe que la quantité adsorbée est proportionnelle avec le pH. Notons que à des pH supérieurs à 7 (basiques) l'adsorption augmente pour atteindre un maximum à $\text{pH} = 13$, ceci peut s'expliquer du fait que les forces électrostatiques attractives entre le polluant chargé positivement est l'adsorbant chargé négativement ($\text{pH}_{\text{ZPC}} = 7.05$).

II.1.3. Influence de la granulométrie

La taille de la particule est un facteur important qui affecte la capacité de l'adsorption. Cette dernière a été étudiée pour les différentes granulométries de la poudre allant de $1\text{ }\mu\text{m}$ à $2000\text{ }\mu\text{m}$.

L'influence de ce paramètre sur la capacité d'adsorption du polluant est représentée sur l'histogramme de la figure (IV.12) ci-dessous.

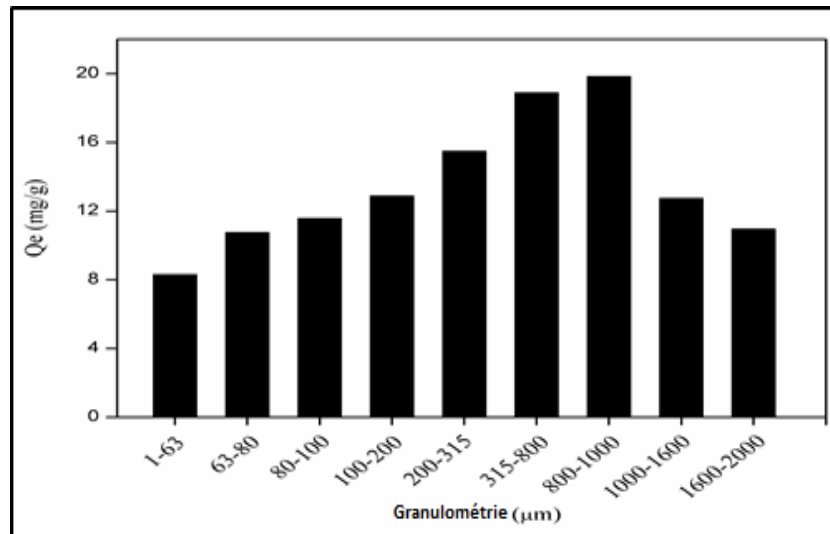


Figure IV.12 : Effet de la taille de l'adsorbant sur la rétention du colorant RC [1].

($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$; pH_{Libre} ; $V = 10 \text{ ml}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 40 \text{ min}$; $v = 300 \text{ trs.min}^{-1}$; $d = 1 \text{ g.L}^{-1}$).

L'examen de l'histogramme montre que la quantité adsorbée augmente légèrement quand la taille de la particule augmente. Ceci s'explique par les forces électrostatiques attractives entre le polluant et l'adsorbant. L'examen de la courbe montre que le maximum d'adsorption est obtenu pour la granulométrie 800 et 1000 μm. Ce paramètre sera fixé pour la suite de l'étude paramétrique.

II.1.4. Influence de la vitesse d'agitation

La représentation graphique de la quantité adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation permet de déterminer la vitesse optimale correspondante au maximum d'adsorption. L'effet de la vitesse d'adsorption sur la capacité d'adsorption est représenté sur la courbe de la figure (IV.13) suivante :

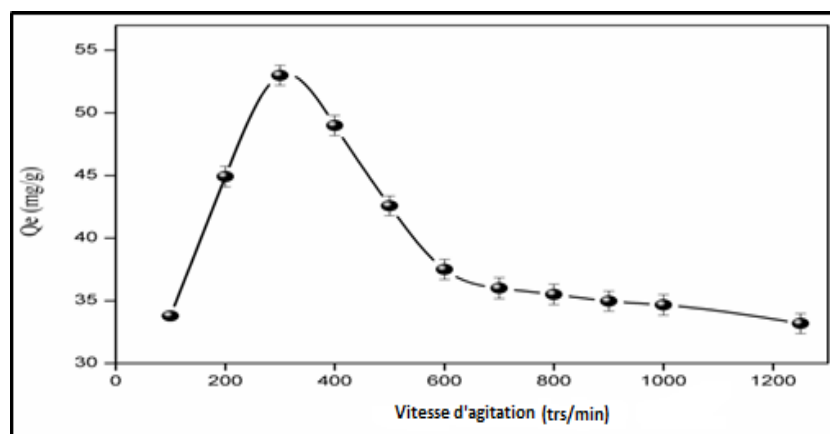


Figure IV.13 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption [1].

($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $d = 1 \text{ g. L}^{-1}$; $t = 40 \text{ min}$; $\phi = [800-1000] \text{ } \mu\text{m}$; $\text{pH} = 13$)

D'après cette représentation, on remarque que la capacité de rétention optimale est à 300 trs.min⁻¹. Cette dernière correspond à une bonne homogénéisation du mélange. Ce paramètre sera fixé pour le tracé de l'isotherme. Notons qu'à des valeurs allant de 500 à 1200 trs/min, un phénomène de désorption peut se présenter.

II.1.5. Influence de la dose de l'adsorbant

Ce test d'adsorption permet de déterminer la dose de l'adsorbant qui donne le maximum d'adsorption du polluant étudié. La variation de la quantité de colorant RC adsorbée en fonction de la dose est illustrée par la figure (IV.14).

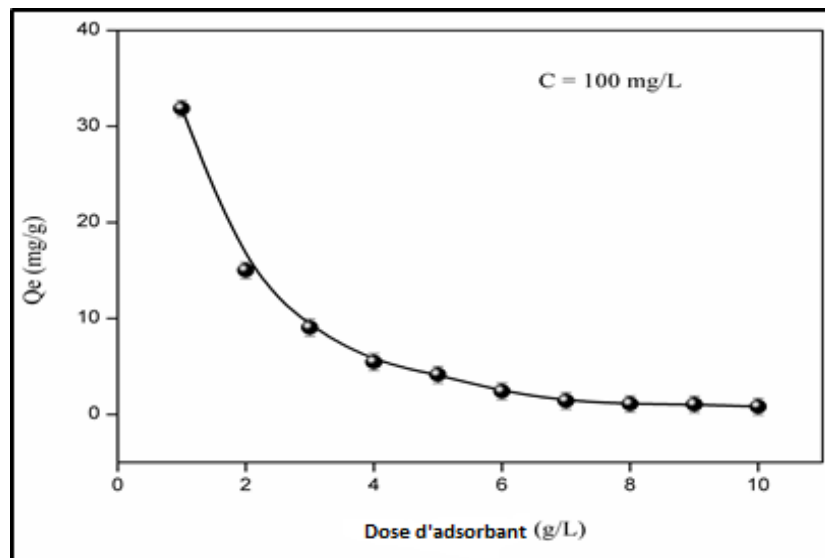


Figure IV.14 : Effet de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption [1].

($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 40 \text{ min}$, $\text{pH} = 13$; $V = 10 \text{ mL}$; $\phi = [800- 1000] \mu\text{m}$; $v = 300 \text{ trs.min}^{-1}$)

Nous remarquons d'après la figure que la capacité d'adsorption est inversement proportionnelle à la dose de l'adsorbant. Le maximum d'adsorption du colorant est observé pour une dose optimale de 1 g.L^{-1} .

Le tableau (IV.7) suivant regroupe les résultats optimaux obtenus lors de l'étude paramétrique.

Tableau IV.7 : Valeurs optimales des différents paramètres.

Paramètres	Valeurs optimales
Granulométrie (μm)	800-1000
Vitesse d'agitation (trs.mn^{-1})	300
Temps du contact (min)	40
pH	13
Dose de l'adsorbant (g. L^{-1})	1

II.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du colorant RC

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Pour cela, des différents modèles théoriques ont été appliqué parmi lesquels on peut citer : Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin et Dubinin-R. Les quantités d'adsorptions à l'équilibre calculées pour des concentrations à l'équilibre, nous permettent de tracer l'isotherme d'adsorption $q_e = f(C_e)$ caractéristique du phénomène étudié, et de déduire le type d'isotherme par une simple comparaison de l'isotherme obtenue à celles établies par la classification de Giles et al. Les isothermes obtenus pour deux température (25° C et 65° C) sont représentés dans les figures (IV.15 (a) et IV.15 (b)) suivantes :

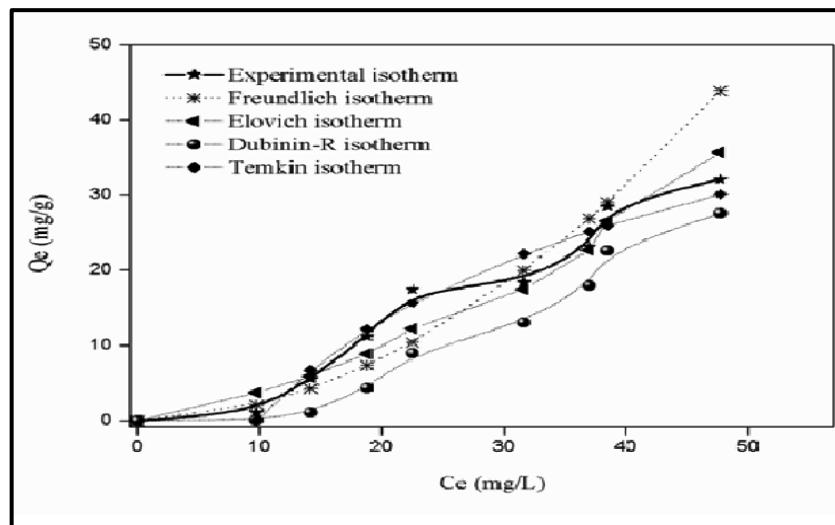


Figure IV.15 (a) : Isothermes dans les conditions optimales à 25 °C [1].

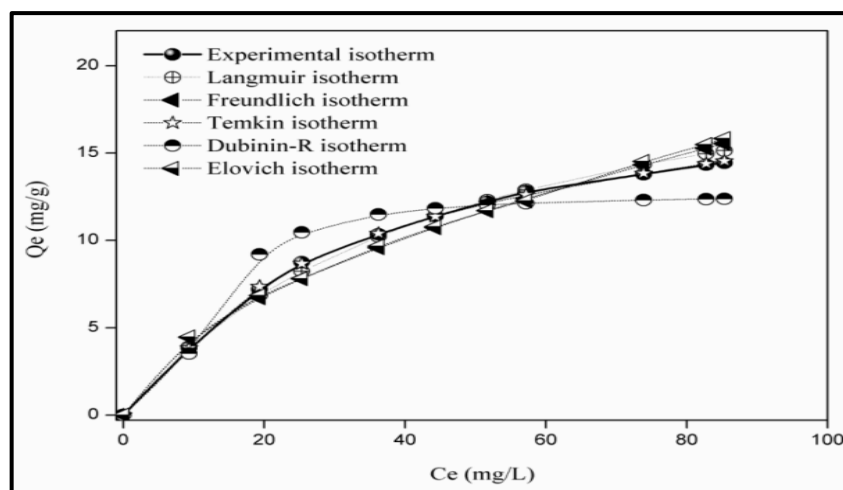


Figure IV.15 (b) : Isothermes dans les conditions optimales à 65 °C [1].

Le tracé de l'isotherme d'adsorption dans les conditions optimales à une température fixée à 25 °C et celle de 65 °C, nous permet de déduire le type d'isotherme selon la classification de Giles. Selon l'allure obtenue elle est de type S et L respectivement.

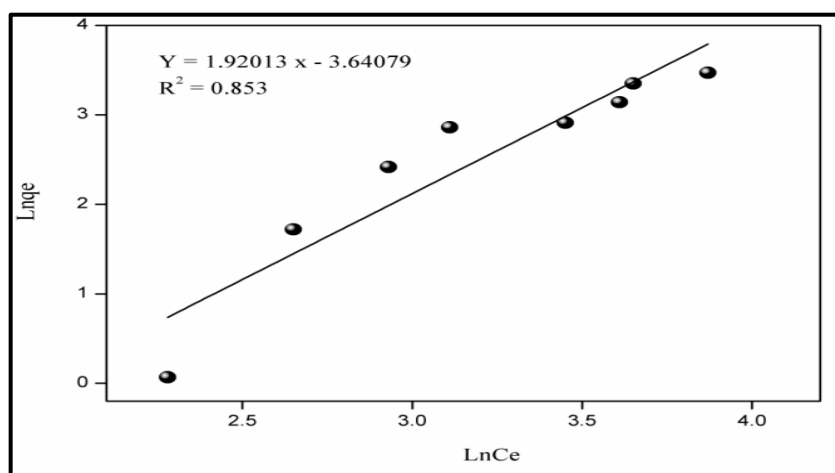


Figure IV.16 : Modélisation selon le modèle de Freundlich [1].

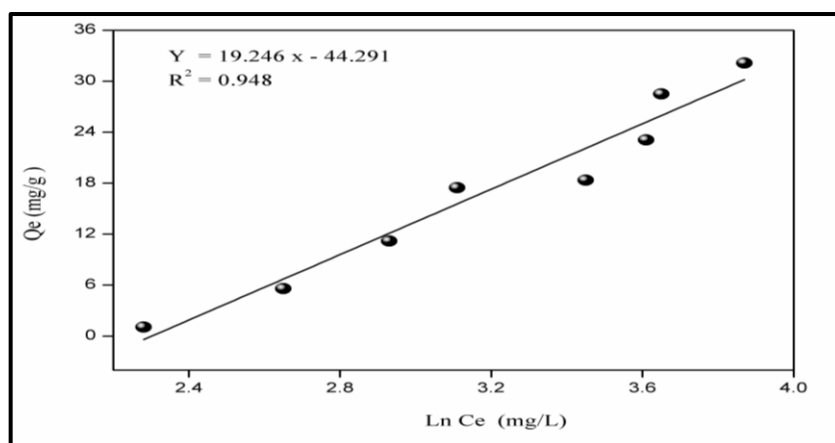


Figure IV.17 : Modélisation selon le modèle de Temkin [1].

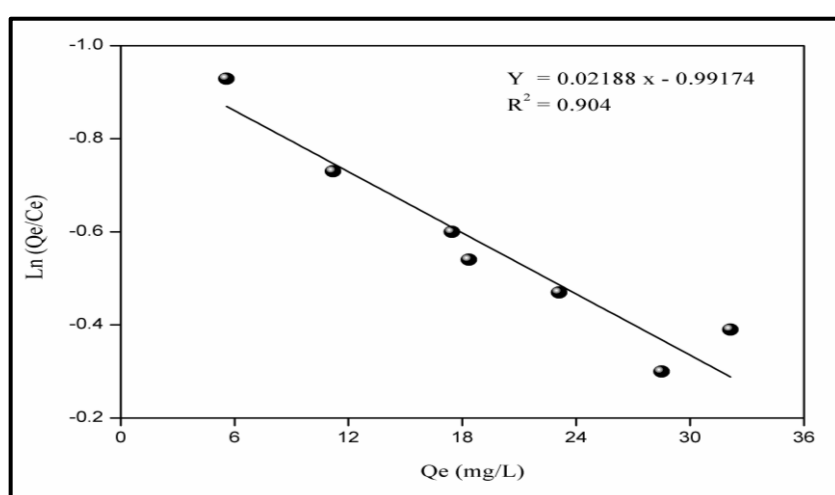


Figure IV.18 : Modélisation selon le modèle d'Elovich [1].

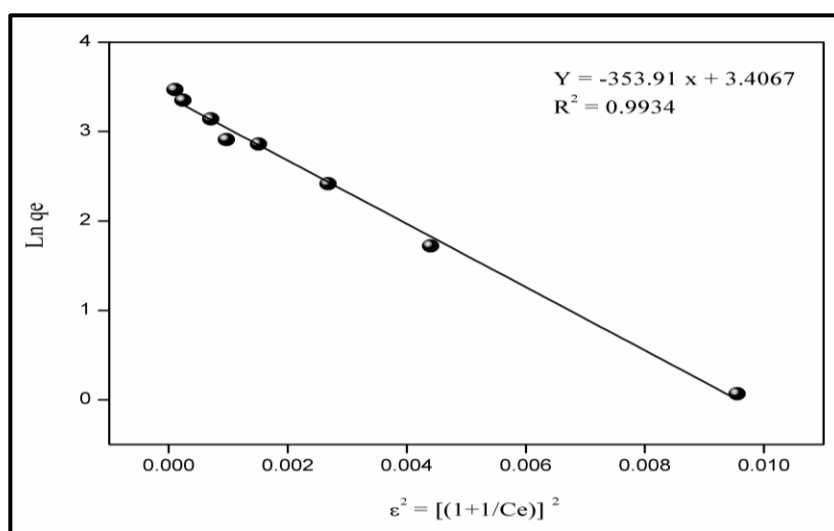


Figure IV.19 : Modélisation selon le modèle de Dubinin-R [1].

Les résultats de la modélisation de l'isothermes par les différents modèles théoriques linéarisés ainsi que leurs constantes et les erreurs statistiques sont regroupés dans le tableau (IV.8) suivant :

Tableau IV.8 : Résultats de la modélisation de l'isothermes aux températures 25°C et 65°C [1].

65 °C					
Langmuir	Freundlich	Temkin	Dubinin-R	Elovich	R-Paterson
K_L : 0.0214 L.mg ⁻¹ Q_{max} : 23.42 mg. g ⁻¹	$1/n$: 0.565 K_F : 1.265 mg. g ⁻¹	B : 4.838 A_T : 0.2365 L.mg ⁻¹ ΔQ : 13.603 KJ.mol ⁻¹	K : 123.3 mol ² . K. J ⁻² Q_{max} : 12.59 mg. g ⁻¹ E : 253 J.mol ⁻¹	K_E : 0.0603 L.mg ⁻¹ Q_{max} : 11.18 mg. g ⁻¹	K_L : 0.0145 L.mg ⁻¹ n : 1.75
RMSE	0.1885	0.3547	0.0139	1.7237	0.5825
SSE	0.0355	0.1258	0.0002	2.9711	0.339
χ^2	0.0143	0.0316	0.0013	0.1576	0.0396
R^2	0.9957	0.9545	0.9985	0.8714	0.9189
25 °C					
	$1/n$: 1.92633 K_F : 0.0256 mg. g ⁻¹	B : 19.222 A_T : 9.983 L.mg ⁻¹ ΔQ : 4.234 KJ.mol ⁻¹	K : 365.783 mol ² . K. J ⁻² Q_{max} : 32.852 mg. g ⁻¹ E : 129.54 J.mol ⁻¹		
RMSE	45.410	410.69	8.338		
SSE	2062.06	168100	69.52		
χ^2	1.769	8.451	0.328		
R^2	0.856	0.947	0.993		

On remarque d'après les résultats du tableau que le modèle de Langmuir décrit parfaitement les résultats expérimentaux pour l'isotherme de type L à 65°C. Alors que l'isotherme à 25°C de type S, présente une meilleure corrélation avec le modèle de Dubinin-R, ceci peut être confirmé par les valeurs du coefficient de détermination R^2 déduits des courbes de régressions, et les faibles valeurs des fonctions erreurs.

II.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant RC

La cinétique d'adsorption permettra de déterminer d'une part, l'ordre de la cinétique de rétention du Rouge Congo et les constantes apparentes de vitesse, et d'autre part, les constantes de diffusion intra-particulaire de colorant. La modélisation des cinétiques d'adsorption du polluant par les différents modèles linéarisés (pseudo-premier ordre ; pseudo-second ordre ; Elovich et diffusion intragranulaire) est illustrée par les figures (IV.20 ; IV.21 ; IV.22) suivantes :

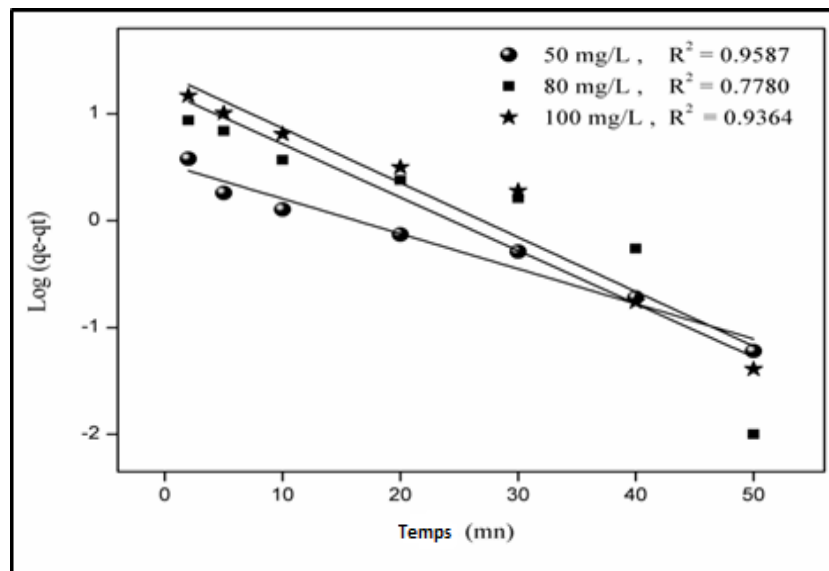


Figure IV.20 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre [1].

($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $d = 1\text{ g. L}^{-1}$; $\text{pH} = 13$; $\phi = [800 - 1000]\text{ }\mu\text{m}$; $v = 300\text{ trs.min}^{-1}$)

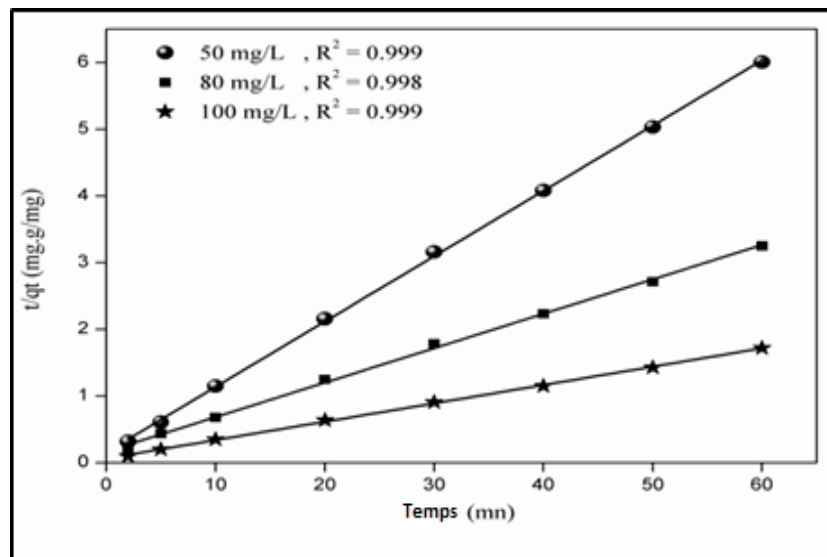


Figure IV.21 : Modèle cinétique pseudo-second ordre [1].

($C_0 = 100\text{ mg. L}^{-1}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $d = 1\text{ g. L}^{-1}$; $\text{pH} =$; $\phi = [800 - 1000]\text{ }\mu\text{m}$; $v = 300\text{ trs.min}^{-1}$)

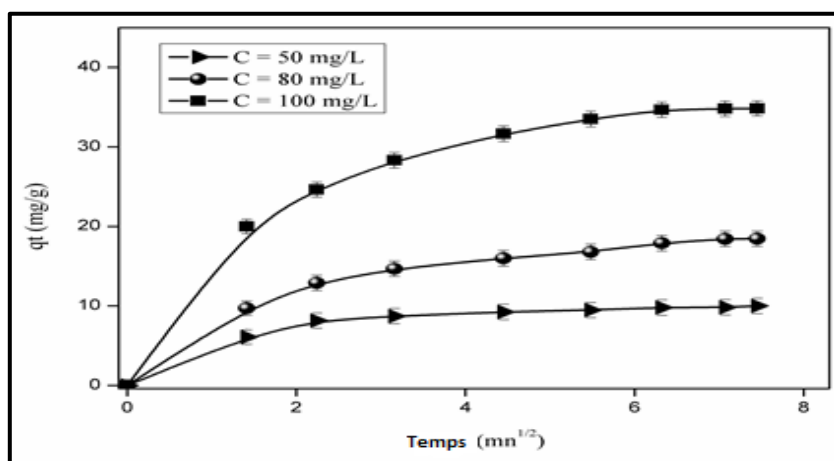


Figure IV.22 : Modèle de diffusion intra-particules [1].

($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$; $T = 25^\circ \text{C}$; $d = 1 \text{ g. L}^{-1}$; $\text{pH} = 13$; $\phi = [800-1000] \mu\text{m}$; $v = 300 \text{ trs.min}^{-1}$)

Les constantes des modèles cinétiques sont regroupées dans les tableaux (IV.9 (a) et IV.9. (b)) suivants :

Tableau IV.9 (a) : Résultats relatifs aux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, second ordre [1].

Co (mg.L ⁻¹)	Q _{exp} (mg.g ⁻¹)	Cinétique de pseudo-premier ordre				Cinétique de pseudo-second ordre			
		K ₁ (mn ⁻¹)	R ²	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	ΔQ/Q (%)	K ₂ (g.mg ⁻¹ .mn ⁻¹)	R ²	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	ΔQ/Q (%)
50	9.990	0.0755	0.9587	3.1438	217.7	0.0604	0.99962	10.22	2.25
80	18.44	0.1146	0.7780	16.366	12.66	0.0157	0.99822	19.38	4.85
100	34.84	0.1174	0.9364	23.662	47.24	0.0115	0.99918	36.35	4.15

Tableau IV.9 (b) : Résultats relatifs aux modèles cinétiques de la diffusion intra-particules [1].

Co (mg.L ⁻¹)	R ²	C (mg.g ⁻¹)	Diffusion intra-particules		Freundlich Modéfié			Modèle d'Elovich		
			K _{in} (mg.g ⁻¹ . mn ^{1/2})	Diffusion D (cm ² . s ⁻¹)	K _F (mn.L.mg ⁻¹)	1/m	R ²	1/β	α	R ²
50	0.77	4.29	1.484	3.1. 10 ⁻⁶	2.427 10 ⁻³	0.131	0.877	1.00	473.14	0.863
80	0.96	5.46	2.858		1.357 10 ⁻³	0.194	0.968	2.66	953.28	0.976
100	0.98	13.53	4.751		1.856 10 ⁻³	0.165	0.968	4.52	8098569	0.985

II.4. Détermination des grandeurs thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique (exothermique ($\Delta H^0 < 0$) ou endothermique ($\Delta H^0 > 0$)), qui peut être mis en évidence par l'étude de l'effet de la température sur la quantité adsorbée.

II.4.1. Effet de la température

La température est un facteur important qui affecte le processus d'adsorption. La figure (IV.23) représente l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du polluant sur l'adsorbant NATA.

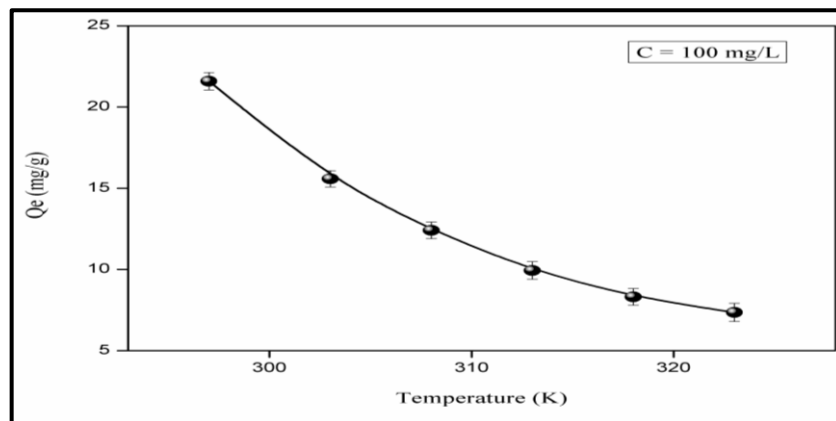


Figure IV.23 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption [1].

($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$; $d = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 40 \text{ min}$; $\text{pH} = 13$; $\phi = [800-1000] \mu\text{m}$ et $v = 300 \text{ trs.min}^{-1}$)

On remarque que l'augmentation de la température provoque une diminution de la capacité d'adsorption du colorant, ce qui défavorise le processus d'adsorption.

II.4.2. Etude thermodynamique

L'étude de l'influence de la température nous permet de déterminer les constantes d'équilibre à différentes températures (voir tableau). Le tracé de la courbe des constantes d'équilibre en fonction de la température est représenté par la figure (IV.24) suivante :

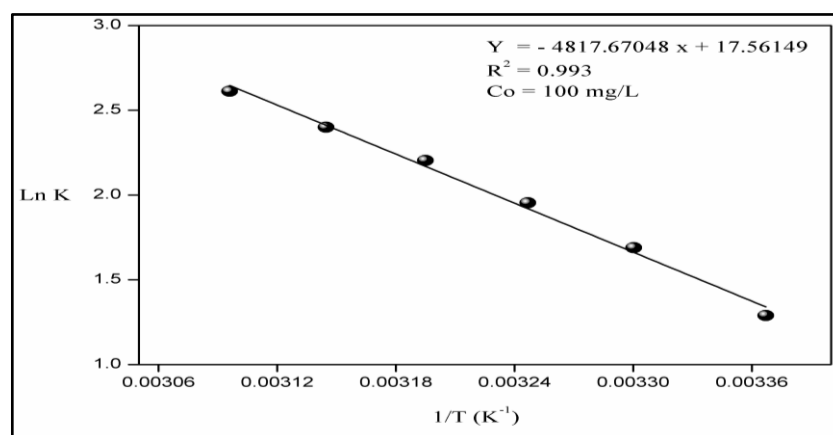


Figure IV.24 : Courbe de détermination des grandeurs thermodynamiques [1].

Afin de déterminer les grandeurs thermodynamiques enthalpie ; entropie et de déduire l'enthalpie libre, nous avons appliqué la loi de Vant-Hoff par identification à l'équation de la courbe de régression et la loi de Gibbs-Helmoltz. Les résultats sont regroupés dans le tableau (IV.10) suivant :

Tableau IV.10 : Valeurs des grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption du RC [1].

T (K)	1/T (K ⁻¹)	(q _e /C _e) = f (C _e)	K	LnK	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG° (J. mol ⁻¹)
293	0.003413	R ² : 0.997	0.2326	- 1.458	10.79254	24.759	-3538.15
308	0.003247	R ² : 0.997	0.2924	- 1.229			-3166.76
318	0.003145	R ² : 0.994	0.3317	- 1.104			-2919.18
328	0.003049	R ² : 0.996	0.3733	- 0.985			-2671.58

On remarque d'après ces résultats que l'enthalpie est positive >10 KJ.mol⁻¹, ce qui montre que la réaction est endothermique et le processus est une chimisorption, par contre, l'enthalpie libre est négative ce qui donne une réaction spontanée. D'autre part, l'entropie est légèrement élevée ce qui montre une occupation désordonnée des sites de l'adsorbant par le polluant.

II.5. Etude comparative de la capacité d'adsorption

Afin de valoriser l'adsorbant élaboré à partir des coquilles des noyaux d'abricots, nous avons effectué une étude comparative de la capacité d'adsorption du même polluant vis-à-vis des différents adsorbants et charbons actifs retrouvés dans la littérature.

Tableau IV.11 : Etude comparative des paramètres analytiques de l'adsorption du RC [1].

Adsorbant	Q _m (mg. g ⁻¹)
Noyaux d'abricot (NATA)	32.852 (25 °C)
Noyaux d'abricot (NATA)	23.42 (65 °C)
Déchets de boue	4.04
Cendres volantes adsorbantes	44.00
Écorce d'orange	22.44
Déchets de moelle de banane	9.50
Ca-Bentonite	107.41
Moelle de coco	6.70
Charbon Actif activé (Zn CO ₂) 800	35.21
Charbon Actif activé (Zn 600, CO ₂ 800)	30.22
Charbon Actif activé (CO ₂ 800)	15.23
Coquilles de noix moulues	117.6
Charbon Eichhonia	56.80

On remarque que les résultats sont encourageants et cet adsorbant peut constituer un nouveau support dans le domaine d'adsorption.

*Références bibliographiques**(Résultats et discussion)*

[1] M. Abbas and M. Trari. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study on the Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Adsorption onto Apricot Stone. *Process. Saf. Environ. Prot* V 98 **(2015)** 424-436.
DOI : 10.1080/19443994.2015.1067871

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques et économique de dépollution des eaux contaminées par les polluants solubles. Cette caractéristique est renforcée par les nombreux résultats rapportés dans la littérature, particulièrement durant les dernières décennies. Ces résultats ont mis en évidence le potentiel de plusieurs types de matériaux naturels et de supports biologiques, qu'on peut utiliser comme adsorbants et des substituts aux charbons actifs dont le coût est un facteur limitant.

L'objectif de cette étude consiste à la préparation des adsorbants à partir des déchets à base des coquilles des noix afin d'obtenir un support pouvant contribuer dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des certains polluants présents dans les eaux résiduelles de l'industrie particulièrement l'industrie des textiles. Les agents activant utilisés sont généralement des acides (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl ...etc.) ; bases (NaOH ; KOH ...etc.) et des sels (ZnCl_2 ...etc.).

La synthèse des adsorbants a été effectuée par la méthode classique d'activation (chimique ou physique) dans un four à moufle à des températures convenablement choisis selon nos recherches bibliographiques. Le choix de l'activation chimique vient du fait que la préparation des adsorbants se fait à basses températures et un coût économique moindre, notons que ce procédé permet d'atteindre des adsorbants de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et des surfaces spécifiques importantes.

Les adsorbants élaborés ont été caractérisés par différentes techniques : la Diffraction des Rayons X (DRX) pour déterminer la structure cristalline, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour connaître les principaux groupements fonctionnels, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour voir l'état de structure et les pores et la Fluorescence X (FX) pour déterminer la composition semi quantitative en oxyde et de déduire le taux des cendres. De plus des tests particuliers ont été effectués parmi lesquels on peut citer : test de relargage ; stabilité de pH en fonction de la dose ; conductivité électrique ; pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) et pH libre (pH_{libre}) pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques des adsorbants élaborés.

- L'étude par la Microscopie Electronique à Balayage a montré la présence des cavités, plus au moins homogènes et la diversité dans la morphologie et dans la structure à la surface de chaque particule. Ces cavités diffèrent d'un adsorbant à un autre ce qui confère à l'adsorbant une bonne porosité et surface spécifique assez importante pour CAB.
- L'analyse par fluorescence X montre que les deux adsorbants CAA et CAB préparés à base des coquilles des noix sont riches en éléments minéraux existants sous formes d'oxyde particulièrement (Na_2O ; Al_2O_3 ; SO_3 ; MgO ; SiO_2 ; P_2O_5 ...etc.).
- Les spectres IR obtenus montrent la présence de différentes bandes de vibrations correspondant aux groupements :O-H alcool libre, O-H acide carboxylique, C=C aromatique, C=O anhydre, C_{sp^3} -H (CH_3) pour le CAB et O-H alcool libre, $\text{C}\equiv\text{C}$, C=O, C_{sp^3} -H (CH_3) pour le CAA, ces groupements jouent le rôle de sites d'adsorption.

En absence des tests expérimentaux vu les conditions sanitaires qui règne durant cette période dans notre payé, et afin d'atteindre notre objectif, nous avons pris l'initiative de compléter notre travail par l'utilisation d'un colorant Rouge Congo déjà étudié et publié par Mr M. Abbas en 2015 dans un journal à impact Factor 3 (Elsevier, Process Safety and Environmental Protection).

L'étude de l'adsorption de Rouge Congo (RC) sur l'adsorbant à base des coquilles des noyaux d'abricots traités par l'acide phosphorique (NATA) qui a été suivie en fonction des différents paramètres analytiques (temps de contact ; concentration du colorant ; pH ; granulométrie ; vitesse d'agitation ; dose de l'adsorbant) montre que ces facteurs sont des facteurs déterminants pour la capacité et le rendement d'adsorption. Une modélisation cinétique par les modèles pseudo premier-ordre ; pseudo second-ordre ; Elovich et Freundlich a été réalisée pour comparer les quantités adsorbées expérimentales et théoriques, et par application du modèle de diffusion on est arrivé à prévoir le mécanisme probable.

Les isothermes d'adsorptions réalisées dans les conditions optimum à des températures 25 °C et 65 °C, ont été modélisées par des modèles mathématiques (Langmuir ; Freundlich ; Temkin ; Elovich ; R-Paterson et Dubinin-R) pour déterminer la capacité d'adsorption maximale du RC sur NATA.

Les principaux résultats de cette étude montrent que :

- L'adsorption du RC dépend fortement du pH, le meilleur rendement est obtenu à pH =13.
- L'équilibre d'adsorption est obtenu à 40 min.
- Le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. Le maximum d'adsorption est obtenu pour une valeur optimale de 1 g. L⁻¹.
- La vitesse optimale de 300 trs.min⁻¹ et la granulométrie de [800-1000] µm donnent un maximum d'adsorption.
- Les modélisations des isothermes ont montré que le modèle de Langmuir est favorable pour décrire l'isotherme d'adsorption du RC sur NATA à T= 65 °C, et le modèle de Dubinin-R présente une meilleure corrélation pour T=25 °C.

L'étude thermodynamique montre que la réaction d'adsorption est spontanée ($\Delta G^0 < 0$) et endothermique ($\Delta H^0 > 0$), ΔS^0 est légèrement élevée et positive, cela veut dire que les molécules du RC restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution au cours de processus d'adsorption. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption est de type chimique pour les quantités du colorant adsorbées.

Enfin, il est souhaitable de réaliser des tests d'adsorption supplémentaires sur d'autres colorants en mode colonne dans des conditions applicables à l'échelle industrielle et de prouver que les adsorbants élaborés peuvent constituer des nouveaux supports dans le domaine d'adsorption. Des essais d'élimination des polluants par photocatalyse en présence des catalyseurs sous irradiation constituent la suite logique de travail.

ANNEXES



Contents lists available at ScienceDirect

Process Safety and Environmental Protection

journal homepage: www.elsevier.com/locate/psep


Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone

Moussa Abbas^{a,*}, Mohamed Trari^b^a Laboratory of Soft Technologies and Biodiversity (LTDVPMBB), Faculty of Sciences, University M'hamed Bougara of Boumerdes, Boumerdes 35000, Algeria^b Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry (USTHB), 16111 Algiers, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 June 2015

Received in revised form 21 August 2015

Accepted 26 September 2015

Available online 9 October 2015

Keywords:

Apricot stone

Congo Red

Kinetic

Isotherm

Adsorption

Thermodynamic

ABSTRACT

The preparation of activated carbon from apricot stone (ASAC) activated with H_3PO_4 and its ability to remove the basic dye Congo red (CR) used in the textile industry in aqueous solution are reported in this study. The FTIR spectroscopy is used to get information on the interactions between the ASAC adsorbent and CR. A series of contact time experiments were undertaken in stirred batch to assess the effect of the system variables. The results showed that ASAC can be successfully used the wastewater treatment. A comparison of two models on the overall adsorption rate showed that the kinetic of adsorption was better described by the pseudo-second order model. The adsorption data of CR onto ASAC are determined and correlated with common isotherms equations. The small values of the Root Mean Square Error (RMSE) obtained for the Langmuir and Dubinin–Radushkevich models indicate the best fitting of the curves. The monolayer adsorption capacity of CR is found to be 32.85 mg g^{-1} at 25°C and 23.42 mg g^{-1} at 65°C at $\text{pH} \sim 13$. The thermodynamic parameters indicate a spontaneous and endothermic nature of the adsorption process. The positive entropy (ΔS°) shows that the randomness increases at the solid–solution interface during the CR adsorption, indicating that some structural exchange occurs among the active sites of the adsorbent and CR molecules.

© 2015 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

Many industries, mainly those of the dye manufacturing, textile finishing, food coloring, cosmetics, pulp and paper use dyes or pigments for the coloration and a great number of these products can induce an environmental impact if they are loosed into wastewaters. The majority of dyes is toxic and affects both the aquatic biota and humans (Abbas Moussa et al., 2015; Moussa Abbas et al., 2015; Waranusantigul et al., 2003). The effluents from the above industries are the principal sources of pollution (Saroglo, 2006). Indeed, many dyes and their break down products are toxic for living

organisms and the Congo Red (CR) is classified in this category (Aadil abbas et al., 2012; Gupta et al., 2012). Therefore, the decolorization process is an important challenge for the water treatment before the discharge in the aquatic environment. Moreover, it is difficult to remove the dyes from such effluents, because they are generally not degradable and not easily removed from water by the conventional techniques. The presence of dyes in water gives rise to a chemical and biochemical oxygen demands as well as high-suspended solids.

There are more than 100 000 types of dyes commercially available, with over $7 \times 10^5 \text{ t}$ of dyes tuff produced annually

* Corresponding author. Tel.: +213 552408419; fax: +213 21 24 80 08.

E-mail address: moussaiap@gmail.com (M. Abbas).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2015.09.015>

0957-5820/© 2015 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

(Nasuha and Hameed, 2011). Coloured wastewater is the direct result of the production of dyes and a consequence of their extensive use in the textile and others industries. CR is a benzidine-based dye with two molecules of naphthenic acid and is the first synthetic dye for the direct dyeing of cotton. It is sensitive to acids and its colour changes from red to blue in the presence of inorganic acids; CR is well known for the metabolism of the benzidine, a carcinogenic agent (Mall et al., 2005a). The Congo Red has been selected because of its high pollution degree in water. Considering the large discharged volume and effluent combustion, the wastewaters from the textile industry are rated as the most polluting among all industrial sectors. Their presence in water, even at very low concentrations is highly visible; it is undesirable and may dramatically affect the photosynthetic activity in the aquatic life due to the reduced light penetration. Dyes are toxic to micro-organisms and stable to both light and heat, they cannot be easily removed by conventional treatment due to their complex structure and synthetic origin. Nowadays, various physical–chemical techniques have been studied to assess their applicability for the treatment of industrial effluents. Among these processes, may be included coagulation, adsorption, precipitation, flocculation and ozonation. The adsorption is considered to be an effective method for the dyes removal due to its low maintenance, simple operation and removal effectiveness. Moreover, it provides an attractive alternative, especially if the adsorbent is inexpensive and readily available. In this respect, activated carbon is the versatile adsorbent and has been used regularly for the adsorption process, but remains currently expensive. Consequently, many groups have studied the feasibility of low cost and available substances that can be used for the synthesis of activated carbon. This has prompted a growing research in the production of activated carbons from cheaper precursors which are mainly industrial and agricultural by-products for the water treatment. However, the available activated carbons in commerce remain expensive and their production and regeneration cost constitute limiting factors. Accordingly, many researchers have focused on the search of new low-cost precursors especially issued from agricultural wastes such as rubber seed coat (Rengaraj et al., 2002), pecan shells (Shawabkeh et al., 2002), jute fibre (Senthilkumaar et al., 2005), nano-adsorbent (Behbahani et al., 2012), olive stones (El-Sheikh et al., 2004), industrial waster (Jain et al., 2003), sawdust (Malik, 2004), coir pith (Namasivayam and Kavitha, 2002a), rice husk (Guo et al., 2005), bamboo (Hameed et al., 2007a), rattan sawdust (Hameed et al., 2007b), oil palm fibre (Tan et al., 2007) and apricot stone (Mouni et al., 2011). The remarkable adsorption capacity of activated carbons is due to their well-developed porous structure and pore size distribution, as well as the surface functional groups. The efficiency strongly depends on the polarity, solubility, molecular size of the adsorbate, the solution pH and the presence of other ions in solution. However, the specific mechanism by which the adsorption of organic compounds takes place on active carbons is still not well elucidated. Agricultural by-products exist in large amounts and about 20000 t of apricot stones per year are produced each year in Algeria (FAO, 2009), which represents consequently a solid pollutant to the environment (Table 1). Over the past, these by-products were used as fuel in the rural areas but now the preparation of activated carbon is considerably encouraged. Apricot stone is a cheap precursor for activated carbon source and it is important to evaluate its performance as adsorbent (Abbas, 2014). In previous studies,

Table 1 – The state of apricot culture in 2010.

Country	Production (t)
Turkey	695,364
Iran	397,749
Uzbekistan	290,000
Italy	233,600
Algeria	202,806
Pakistan	193,936
France	190,382
Morocco	122,798

we have developed adsorbent materials with different properties, to achieve selective applications depending on the molecules to be separated. The advantage of the utilization of an abundant and available residual biomass namely the apricot stone, as a raw material for activated carbons gives an additional economical interest to the technical studies.

The apricot stone was prepared by chemical and physical activations and this study was undertaken with the aim to optimize the physical parameters such as the initial dye concentration, pH, particle size, contact time, adsorbent dosage, agitation speed and temperature. In addition, the equilibrium adsorption data were fitted to various models to obtain the constants related to the adsorption phenomena. Equilibrium and kinetic analysis were conducted to determine the factors controlling the rate of adsorption, the optimization of various parameters in the dye recovery and to find out the possibility of using this material as a low-cost adsorbent for the dye removal.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

Analytical grade reagents are used in all experiments. Basic dye, CR (99%) is purchased from Merck Company, the chemical structure and properties of CR are listed in Fig. 1 and Table 2. Activated carbon was prepared by a conventional method i.e. carbonization and chemical activation with phosphoric acid. Apricot stones, obtained from Boumerdes region (50 km east Algiers), are air-dried, crushed and screened to obtain two fractions with geometrical mean sizes of 63 and 2.5 mm. 100 g of the selected fraction are impregnated with concentrated H_3PO_4 (85%), dried in air and activated in a muffle furnace at

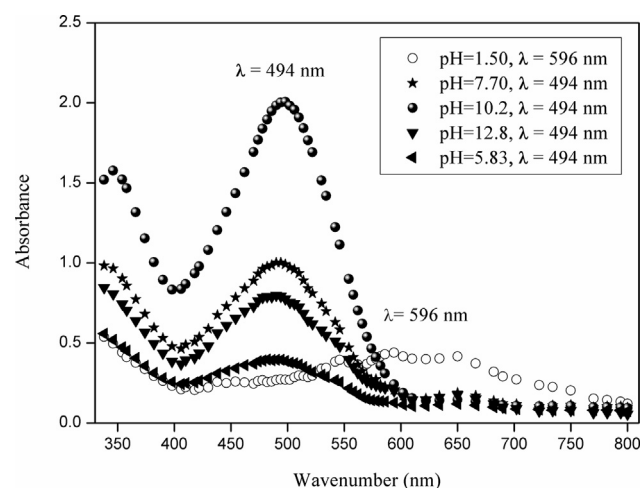


Fig. 1 – UV-visible spectrum of CR at different pH

Table 2 – Chemical and physical properties of basic dye, Congo Red.

Chemical properties	
Brute formula	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Molecular weight	(696.663 ± 0.004) g mol ⁻¹
pKa	4
Composition	(%) C: 55.0, N: 12.06, O: 13.78 H: 3.18, Na: 6.60, S: 9.21
Wave number (λ _{max})	494 nm
Name	Congo Red
Physical properties	
Melting temperature	360 °C
Boiling pressure	760 mm Hg
Solubility in water	25 g L ⁻¹ at T = 20 °C
Solubility in alcohol	Very soluble

250 °C (4 h). The carbonized material is washed with distilled water to remove the free acid until the pH reaches 6.8 and dried at 105 °C. The clean biomass is mechanically ground and sifted to get powders with different particle sizes: <63, [63–80], [80–100], [100–200], [200–315], [315–800] μm and [0.8–1], [1–1.6], [1.6–2] mm.

2.2. Activated carbon characterization

2.2.1. Chemical and physical analysis of the prepared ASAC

The prepared activated carbon was characterized by selected physical properties (bulk density and surface area), chemical and adsorption properties (point of zero charge: pH_{pzc}). The elemental analysis was performed by using an elemental analyzer LECO-CHNS 932. The specific surface area of the activated carbon was achieved by the BET-technique, as a sorption phenomenon of nitrogen gas on the adsorbent surface, at 77 K. The measurements were made using a Pore Size Micrometric-9320, USA equipment. The ash content Ash (%) of the activated carbon was determined by heating at 450 °C during 3 h. The conductivity measurements were carried out with a type Erwika conductimeter. pH_{pzc} of ASAC was determined by using KNO₃ (0.01 M), 20 mL of KNO₃ solution were placed in different closed conical flasks. The pH of each solution was adjusted between 2 and 14 by adding solutions of HCl (0.1 M) or NaOH (0.1 M). Then, 0.1 g of ASAC was added and the final pH was measured after 24 h under agitation at room temperature. The pH_{pzc} is the point where the curve of final pH versus initial pH crosses the line: final pH = initial pH.

2.2.2. Structural and morphological

The infrared analysis of the prepared ASAC was performed by using an IR spectrophotometer of FT Bomen–Michelson type. The IR spectrum was obtained by grinding 2 mg of the ASAC sample with 98 mg of spectroscopic KBr. The mixture was pressed at elevated pressure into a small disc of 1 cm in diameter and 2 mm in thickness. To study the morphology of the prepared ASAC before and after adsorption of the CR molecules, scanning electron micrographs were taken with different resolutions by using a scanning electron microscope (SEM, JOEL-5910).

2.3. Batch mode adsorption studies

The effects of the experimental parameters such as the initial CR concentration (40–100 mg L⁻¹), pH (2–14), adsorbent

dosage (1–10 g L⁻¹), agitation speed (100–1200 rpm) and temperature (298–338 K) on the adsorptive removal of CR ions were studied in batch mode for a variable specific period of contact time (0–60 min). The CR solution was prepared by dissolving the accurate amount of CR (99%) in distilled water, it is used as a stock solution and diluted to the required initial concentrations; pH was adjusted with HCl (0.1 mol L⁻¹) or NaOH (0.1 mol L⁻¹). For the kinetic studies, desired quantities of ASAC were contacted with 10 mL of CR solutions in Erlenmeyer flasks. Then, the flasks were placed on a rotary shaker at 300 rpm and the samples were taken at regular time intervals and centrifuged at 3000 rpm for 10 min. The CR content in the supernatant was analyzed with a Perkin Elmer UV–visible spectrophotometer (Model 550S, λ_{max} = 494 nm). The amount of CR molecules adsorbed by activated carbon q_t (mg g⁻¹) was calculated from the following equation:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (A1)$$

where C_0 is the initial CR concentration, C_t is the CR concentrations (mg L⁻¹) at any time, V is the volume of solution (L) and m is the mass of the activated carbon (g). Due to the inherent bias resulting from the linearization of the isotherm models, the non-linear regression Root Mean Square Error (RMSE) (Eq. (A2)), the Sum of Error Squares (SSE) Eq. (A4) and Chi-squares (χ^2) Eq. (A4) test are employed as criterion for the quality of fitting (El-Sheikh et al., 2004).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \times \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2} \quad (A2)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (A3)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (A4)$$

where $q_{e(exp)}$ (mg g⁻¹) is the experimental value of uptake, $q_{e(cal)}$ is the calculated value of uptake using a model (mg g⁻¹) and N is the number of observations in the experiment (the number of data points). The smaller RMSE value indicates a better curve fitting (Abbas, 2014).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the prepared ASAC

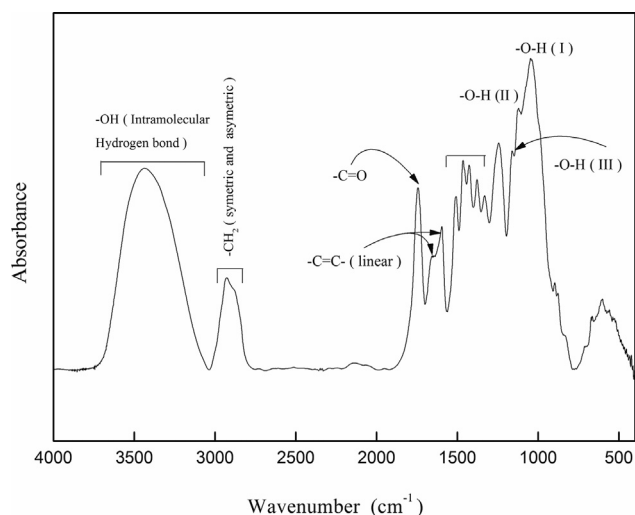
The physical and chemical properties of ASAC and the elementary analysis are summarized in Table 3.

3.1.1. Structural characterization by infrared spectroscopy

The Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrum of ASAC is shown in Fig. 2. The spectra of the adsorbent display a number of absorption peaks, indicating that many functional groups are present in the adsorbent (Abbas, 2014). Peaks are observed at 3436, 2929, 1732, 1599 and 1508 cm⁻¹. The band in the region (3122–3680 cm⁻¹) is attributed to hydroxyl (–OH) groups (libber and intermolecular hydrogen band). The bands at 2929 and 1508 cm⁻¹ suggest the presence of (–CH₂) groups (symmetric and antisymmetric) while the band in the region (1600–1665 cm⁻¹) indicates the presence of groups (C–H, –C=C

Table 3 – Physical and chemical properties of the apricot stones activated carbon (ASAC).

Elemental analysis of ASAC (%)	C: 48.45	H: 6.03	N: 0.44	O: 45.08
pH _{zpc}	7.05 ± 0.10			
Surface area (m ² g ⁻¹)	88.05 ± 1.03			
Average pore diameter (Å)	176.32 ± 0.25			
Average pore volume (mL g ⁻¹)	0.2641 ± 0.003			
Conductivity (μS cm ⁻¹)	112.0 ± 2			
Humidity (%)	1.48 ± 0.16			
The rate of ash (%)	1.68 ± 0.02			
The percentage of organic matter (%)	98.32 ± 0.11			

**Fig. 2 – Spectrum of FTIR analysis from ASAC**

and C=C). The peak at 1732 cm⁻¹ is assigned to C=O bond in the carboxylic groups. These results clearly show that the functional groups including carboxylic and hydroxyl groups contribute to the adsorption acid dye ions.

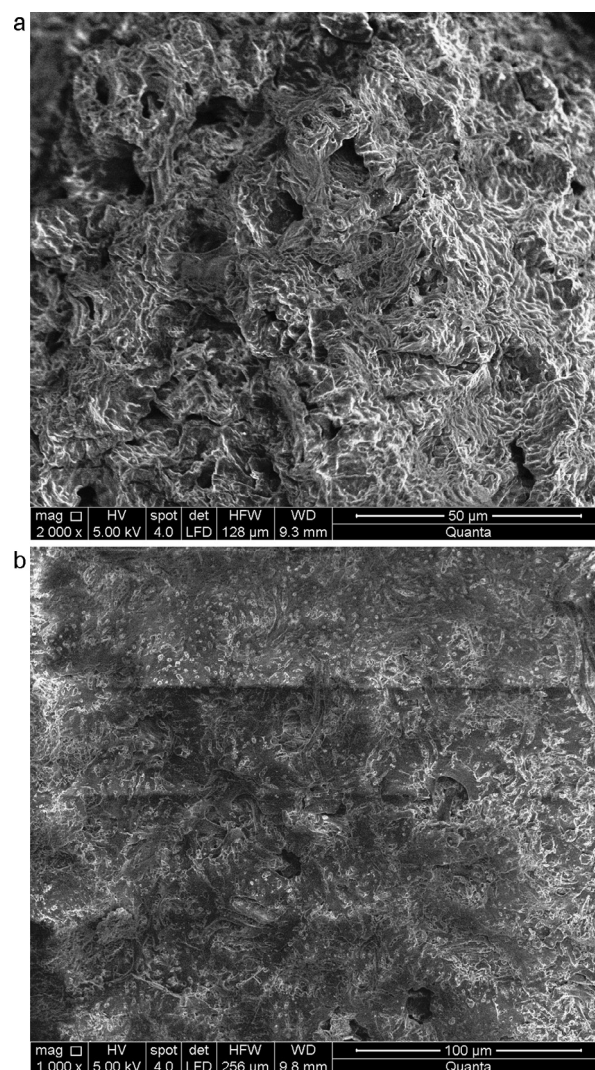
3.1.2. Scanning electron microscopy (SEM) analysis of the prepared ASAC

SEM micrographs of ASAC before and after adsorption are pictured in Fig. 3a and b, respectively. The prepared ASAC presents a microporous structure with different pore diameters. In addition, the ASAC surface seems to be rough and presents many protrusions before adsorption. After adsorption, the ASAC morphology has changed and the surface became smoother with less visible pores, indicating an adsorption on both the surface and within pores.

4. Effect of analytical parameters

4.1. Effect of ASAC size

In the first stage of batch adsorption experiments on ASAC, the effect of the particle size on the acid dye adsorption by ASAC is examined. Significant variations in the uptake capacity and removal efficiency were observed at different particles sizes, indicating that the best performance is obtained with lower particle sizes (315–800 μm). In general, smaller particles provide large surface area, resulting in high dye uptake capacity and removal efficiency. The particle size range (315–800 μm) is subsequently used in all adsorption experiments (Fig. 4).

**Fig. 3 – (a) Scanning electron micrographs of the ASAC before adsorption. (b) Scanning electron micrographs of the ASAC after adsorption.**

4.2. Effect of pH

The pH of the CR solution plays an important role in the adsorption process. It is evident that the percentage of acid dye removal increases consistently with decreasing pH (Fig. 5). The effect of pH on the adsorption by ASAC can be explained on the basis of the point of zero charge (pH_{zpc}), for which the adsorbent surface is neutral. The surface charge of the adsorbent is positive when the medium pH is under pH_{zpc} and negative for higher pH; pH_{zpc} of ASAC is 7.05 and the surface

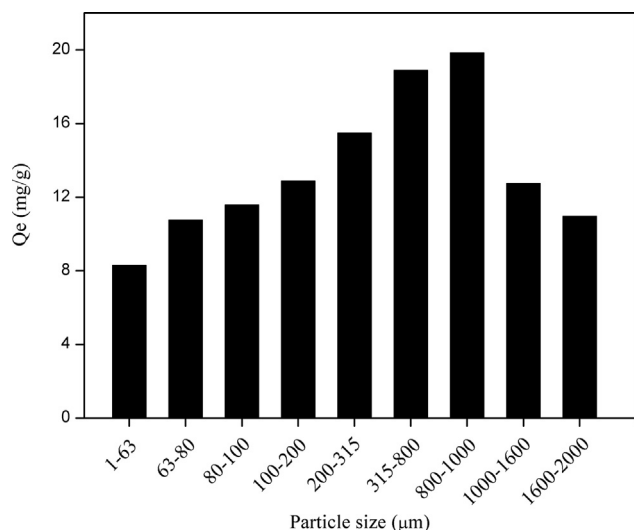


Fig. 4 – Effect of particle size on the CR adsorption efficiency (T : 25 °C, C_0 : 100 mg L⁻¹, V : 10 mL, contact time: 40 min, stirring speed: 300 rpm and adsorbent dosage: 1 g L⁻¹).

charge of ASAC is negative at higher pH. As the pH decreases, the number of positively charged sites increases and favours the adsorption of CR ions by electrostatic attractions. Similar experimental details have been reported by Demirbas (2003).

4.3. Effect of stirring speed

Fig. 6 presents the effect of the stirring speed on the CR dye adsorption capacity onto the prepared ASAC. The maximum uptake was obtained for a speed of 300 rpm. Such moderate speed gives a good homogeneity for the mixture suspension in solution.

4.4. Effect of contact time and initial concentration

The adsorption capacity of CR increases with time and attains a maximum after 40 min and remains nearly constant, indicating that no more CR molecules are further removed from the solution. The equilibrium time is found to be 40 min. The initial concentration of acid dye from 50 to 100 mg L⁻¹, leads to

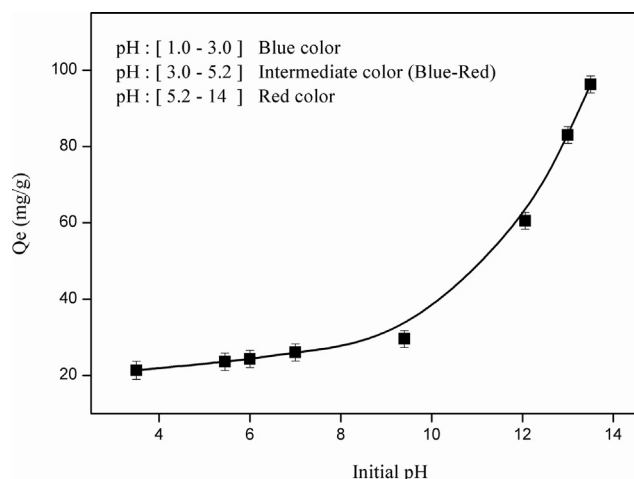


Fig. 5 – Effect of pH on the CR adsorption efficiency (T : 25 °C, C_0 : 100 mg L⁻¹, V : 10 mL, contact time: 40 min, stirring speed: 300 rpm and adsorbent dosage: 1 g L⁻¹ and particle size: [315–800 μm]).

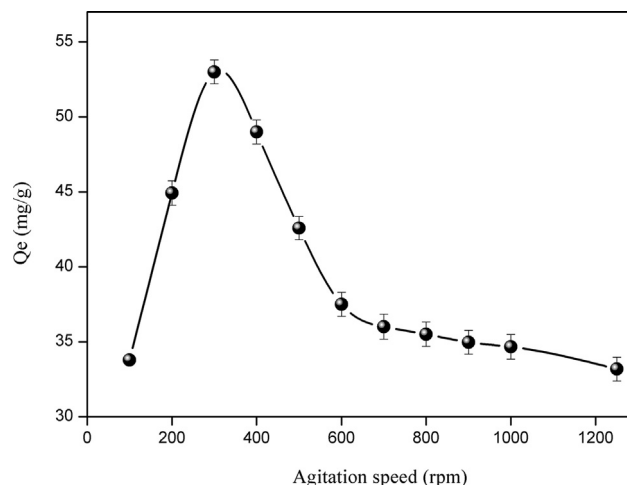


Fig. 6 – Effect of stirring speed on the CR dye adsorption capacity (T : 25 °C, C_0 : 100 mg L⁻¹, pH: 13, particle size: [315–800 μm]).

increased adsorbed amount from 10.08 to 34.51 mg g⁻¹ (Fig. 7). This may be attributed to an increase of the driving force, due to the concentrations gradient with increasing the initial CR concentration in order to overcome the mass transfer resistance of CR molecules between the aqueous and solid phases.

4.5. Effect of adsorbent dosage

For the first stage of batch adsorption experiments on ASAC, the effect of adsorbent dosage on the acid dye adsorption is examined. Significant variations in the uptake capacity and removal efficiency observed at different adsorbent dosages (1–10 g L⁻¹) indicate that the best performance is obtained with a dosage of 1 g L⁻¹ (Fig. 8). This result was expected because the removal efficiency generally increases by the fact that more mass available, more the contact surface offered to the adsorption. Moreover, higher the dose of adsorbent in the solution, greater the availability of exchangeable sites i.e. more active sites are available for binding of CR molecules. Our results are

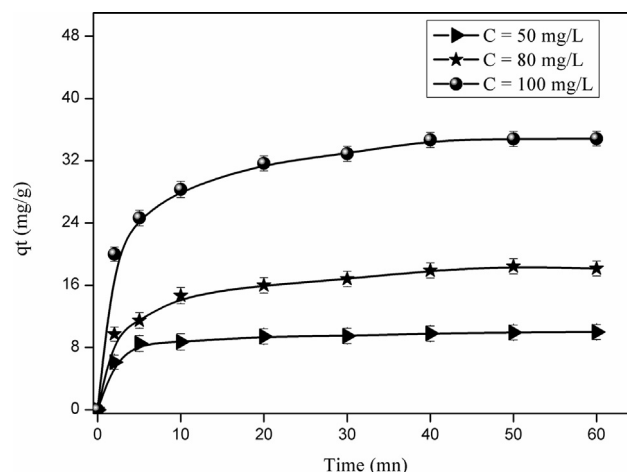


Fig. 7 – Effect of the contact time on the adsorption of CR onto ASAC for different initial concentrations (T : 25 °C pH: 13, contact time: 40 min, stirring speed: 300 rpm, adsorbent dosage: 1 g L⁻¹ and particle size: [315–800 μm]).

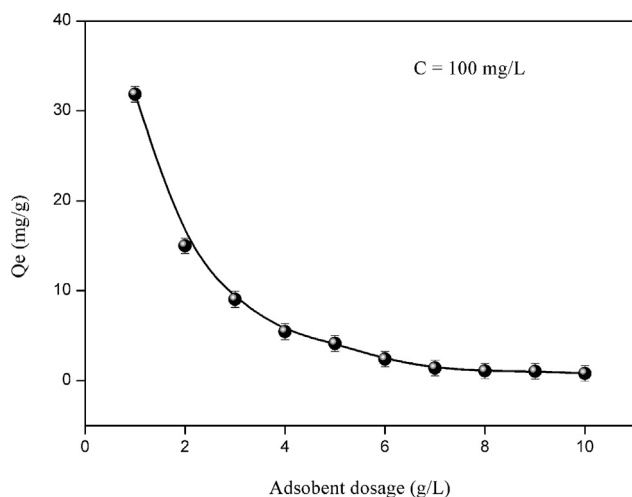


Fig. 8 – Effect of adsorption dosage on the CB dye adsorption capacity (T: 25 °C, C_0 : 100 mg L⁻¹, pH: 13, stirring speed: 300 rpm, and particle size: [315–800 μm]).

qualitatively in a good agreement with those found in the literature and are subsequently used in all isotherms adsorption experiments.

4.6. Adsorption isotherms

The shape of the isotherms is the first experimental tool to diagnose the nature of a specific adsorption phenomenon. The isotherms have been classified according to Giles et al. (1960) in four main groups: L, S, H, and C, and the isotherms of ASAC at different temperatures (25 and 65 °C) display both L and S type curves (Fig. 9a and b). The initial part of the S curve indicates a small interaction between the basic dye and the carrier at low concentrations. However, as the concentration in the liquid phase increases, the adsorption occurs more readily. This behaviour is due to a synergistic effect, with the adsorbed molecules facilitating the adsorption of additional molecules as a result of attractive interaction adsorbate–adsorbate. Equilibrium isotherm models are used to describe the experimental adsorption data. The equation parameters and the underlying thermodynamic assumptions of these equilibrium models often provide some insights into both the sorption mechanism and the surface properties and affinity of the adsorbent. The importance of obtaining the best fit isotherm becomes more significant, since more applications are developed and more accurate and detailed isotherm descriptions are required for the adsorption system designs.

The Langmuir model (Gerent et al., 2007) is probably the best known and most widely applied, it is represented by the linear form:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \times K_L \times C_e} \quad (B1)$$

where C_e is the equilibrium concentration (mg L⁻¹), $q_{\max}$ is the monolayer adsorption capacity (mg g⁻¹) and K_L is the constant related to the free adsorption energy (Langmuir constant, L mg⁻¹). The applicability to the adsorption study is compared by evaluating the statistic RMSE values. The smaller RMSE values obtained at 25 °C indicate a better fitting. The essential features of the Langmuir isotherm can be expressed in terms

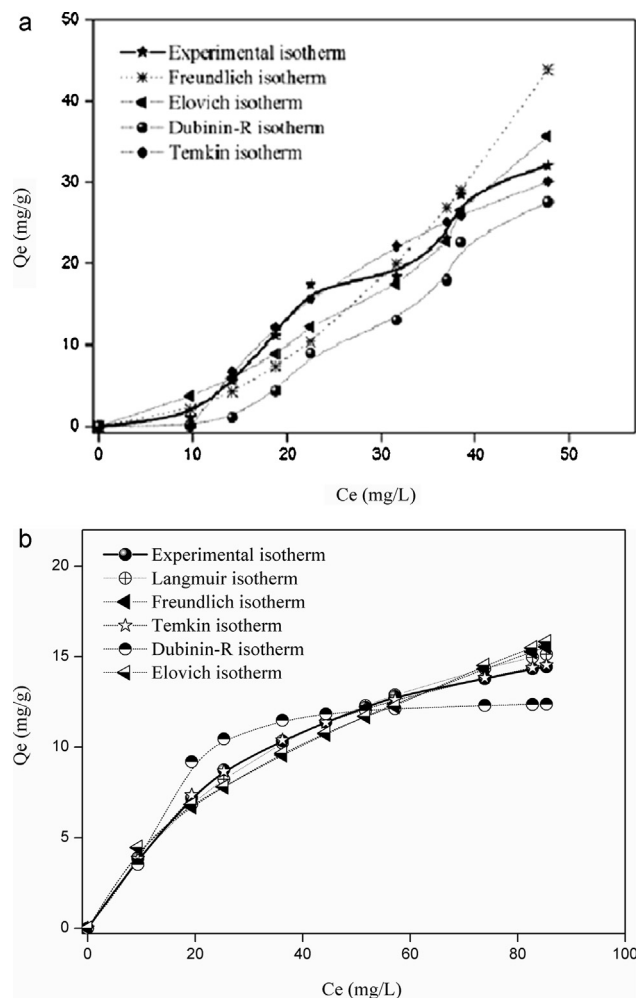


Fig. 9 – (a) Adsorption isotherm of CR by ASAC at temperature 25 °C. (b) Adsorption isotherms of CR by ASAC at temperature 65 °C.

of dimensionless constant called separation factor, defined by the following equation (Crini et al., 2007):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (B2)$$

where C_0 is the initial concentration of the adsorbate in solution. The R_L indicates the type of isotherm: irreversible ($R_L = 0$), favourable ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) or unfavourable ($R_L > 1$). In our case, the R_L values are less than 1, thus confirming that the adsorption is favoured in both cases as well as the applicability of Langmuir isotherm.

The Freundlich isotherm can be applied to nonideal adsorption on heterogeneous surfaces as well as multilayer adsorption; it is expressed by the following equations (Gerent et al., 2007):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \times \ln C_e \quad (B3)$$

The constant K_F indicates the adsorption capacity of the adsorbent (L g⁻¹) and n is an empirical constant related to the magnitude of the adsorption driving force. Therefore a plot of $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ (Fig. 10) enables the determination of the constant K_F and the exponent n .

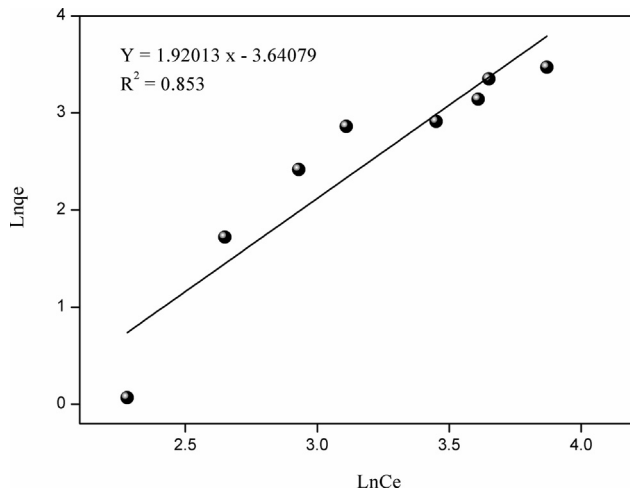


Fig. 10 – The Freundlich isotherm for the adsorption of CR ions onto ASAC.

The Temkin isotherm describes the behaviour of adsorption systems on heterogeneous surfaces, and it has generally been applied in the following form Eq. (B4) (Allen et al., 2004):

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (B4)$$

The adsorption data can be analyzed according to Eq. (B4). Therefore, a plot of q_e versus $\ln C_e$ (Fig. 11) permits to determine the constants A and B.

The Dubinin–Radushkevich model can be used to describe adsorption on both homogenous and Heterogeneous surfaces (Shahwan and Erten, 2004), the linear Eq. (B5) has the following form:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \times \varepsilon^2 \quad (B5)$$

where q_m is the Dubinin–R monolayer capacity (mg g^{-1}) (Fig. 12), β a constant related to sorption energy, and ε is the Polanyi potential which is related to the equilibrium concentration as follows equation:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (B6)$$

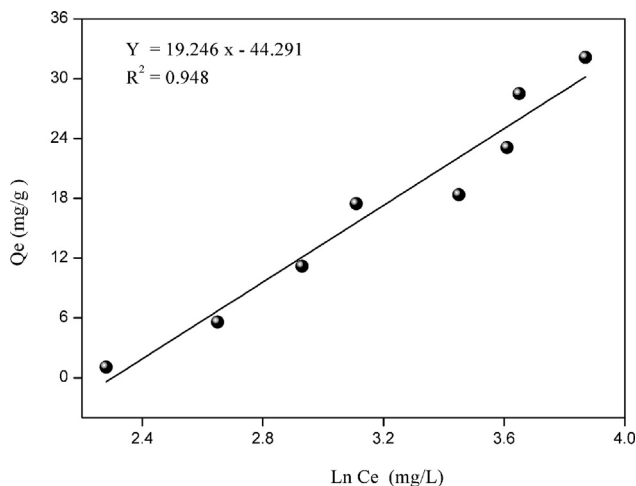


Fig. 11 – The Temkin isotherm for the adsorption of CR ions onto ASAC.

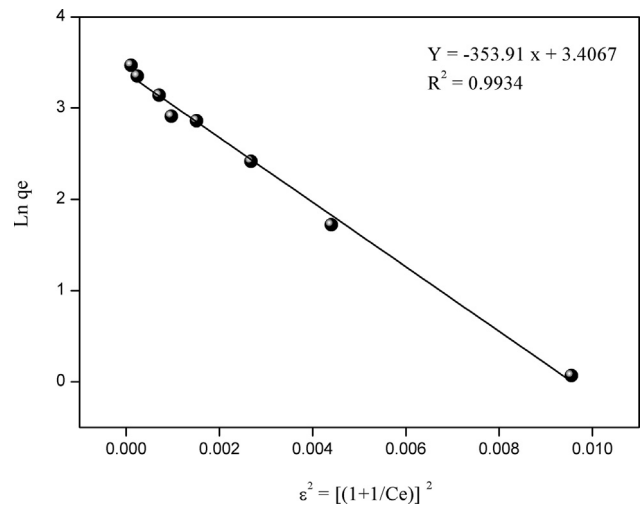


Fig. 12 – The Dubinin–R isotherm for the adsorption of CR ions onto ASAC.

where R is the gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and T the absolute temperature. The constant β gives the mean free energy (E) of adsorption per molecule of adsorbate when it is transferred to the surface of the solid from infinity in the solution and can be computed from the relation (Lin and Juang, 2002).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (B7)$$

The magnitude of E is useful for estimating the mechanism of the adsorption reaction.

- In the case of $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, the physical forces may affect the adsorption.
- If E is in the range (of $8\text{--}16 \text{ kJ mol}^{-1}$), the adsorption is governed by ion exchange mechanism (Ozcan et al., 2006).

The Elovich model (Karnitz et al., 2007) is based on the principle of the kinetic assumes that the number of adsorption sites increases exponentially with the adsorption, which implies a multilayer adsorption described by the following equation:

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln (q_m \times K_E) - \frac{q_e}{q_m} \quad (B8)$$

where K_E (L mg^{-1}) is the Elovich constant at equilibrium, q_m (mg g^{-1}) the maximum adsorption capacity, q_e (mg g^{-1}) the adsorption capacity at equilibrium and C_e (g L^{-1}) the concentration of the adsorbate at equilibrium (Fig. 13).

The equilibrium constant and the maximum capacity can be calculated from the plot of $\ln(q_e/C_e)$ versus q_e .

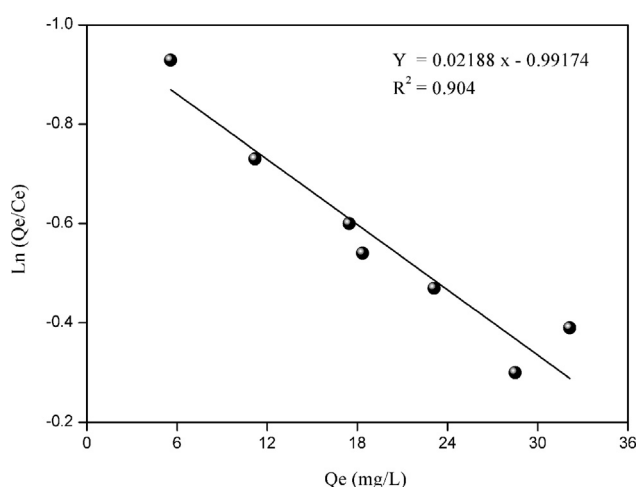
The theoretical parameters of adsorption isotherms along with the regression coefficients, RMSE, SSE and χ^2 are listed in Table 4.

4.7. Adsorption kinetics

The kinetic study is important for the adsorption process, it describes the uptake rate of adsorbate and controls the residual time of the whole adsorption process. Two kinetic models namely the pseudo first order and pseudo second-order (Figs. 14 and 15) are selected in this study to describe the adsorption.

Table 4 – Sorption isotherms coefficients of different models.

65 °C	Langmuir	Freundlich	Temkin	Dubinin–R	Elovich	R-Paterson
K_L : 0.0214 L mg ⁻¹ q_{max} : 23.42 mg g ⁻¹		$1/n$: 0.565 K_F : 1.265 mg g ⁻¹	B : 4.838 A_T : 0.2365 L mg ⁻¹ Δq : 13.603 kJ mol ⁻¹	K : 123.3 mol ² KJ ⁻² Q_{max} : 12.59 mg g ⁻¹ E : 253 J mol ⁻¹	K_E : 0.0603 L mg ⁻¹ q_{max} : 11.18 mg g ⁻¹	K_L : 0.0145 L mg ⁻¹ n : 1.75
RMSE	0.1885	0.3547	0.0139	1.7237	0.5825	18.56
SSE	0.0355	0.1258	0.0002	2.9711	0.339	344.47
χ^2	0.0143	0.0316	0.0013	0.1576	0.0396	2.4988
R^2	0.9957	0.9545	0.9985	0.8714	0.9189	0.8938
25 °C	$1/n$: 1.92633 K_F : 0.0256 mg g ⁻¹	B : 19.222 A_T : 9.983 L mg ⁻¹ Δq : 4.234 kJ mol ⁻¹	K : 365.783 mol ² KJ ⁻² q_{max} : 32.852 mg g ⁻¹ E : 129.54 J mol ⁻¹			
RMSE		45.410	410.69	8.338		
SSE		2062.06	168100	69.52		
χ^2		1.769	8.451	0.328		
R^2		0.856	0.947	0.993		

**Fig. 13 – The Elovich isotherm for the adsorption of CR ions onto ASAC.**

The pseudo first order equation (Lagergren, 1998) is given in the following equation:

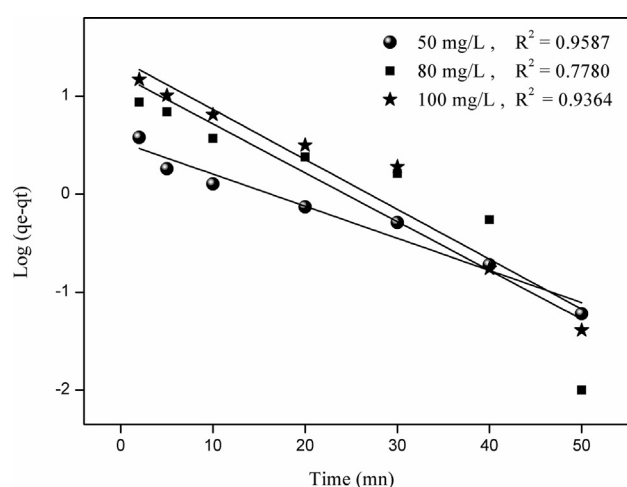
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} \times t \quad (C1)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} \times t$$

The pseudo second order model (Ho and Mc Kay, 2000; Ho and Mc Kay, 1999) is expressed by the following equation:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (C2)$$

where q_t (mg g⁻¹) is the amount of adsorbed dye on the adsorbent at various times t (min), K_1 the rate constant of the pseudo-first order kinetic (min⁻¹) and K_2 the rate constant of the pseudo-second order kinetic (g mg⁻¹ min⁻¹). For the pseudo-first order kinetic, the experimental data deviate greatly from linearity. This was evidenced by the low values

**Fig. 14 – Pseudo first order kinetic for the adsorption of CR onto ASAC (pH: 13, [315–800] m particle size, 1 g L⁻¹ adsorbent dosage, 300 rpm stirring speed, temperature 25 °C and contact time: 40 min).**

of q_e and the coefficients determination. Therefore, the pseudo-first order model is inapplicable to the present system. The determination coefficient and $q_{e,cal}$ of the pseudo-second order kinetic model are in good agreement with the experimental results (Table 5).

4.8. Intraparticle diffusion study

An empirically found functional relationship common to most adsorption process is that varies almost proportionally with $t^{1/2}$, the Weber–Morris plot (q_t versus $t^{1/2}$) Fig. 16, rather than with the constant time t (Weber and Morris, 1963) in the following equation:

$$q_t = K_{in} t^{1/2} + C \quad (D1)$$

Table 5 – Kinetic parameters for adsorption of CR ions onto ASAC.

C_0 (mg L ⁻¹)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-first order kinetic				Pseudo-second order kinetic			
		K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_{cal} (mg g ⁻¹)	q/q (%)	K_2 (g mg ⁻¹ min)	R^2	q_{cal} (mg g ⁻¹)	$\Delta q/q$ (%)
50	9.990	0.0755	0.9587	3.1438	217.7	0.0604	0.99962	10.22	2.25
80	18.44	0.1146	0.7780	16.366	12.66	0.0157	0.99822	19.38	4.85
100	34.84	0.1174	0.9364	23.662	47.24	0.0115	0.99918	36.35	4.15

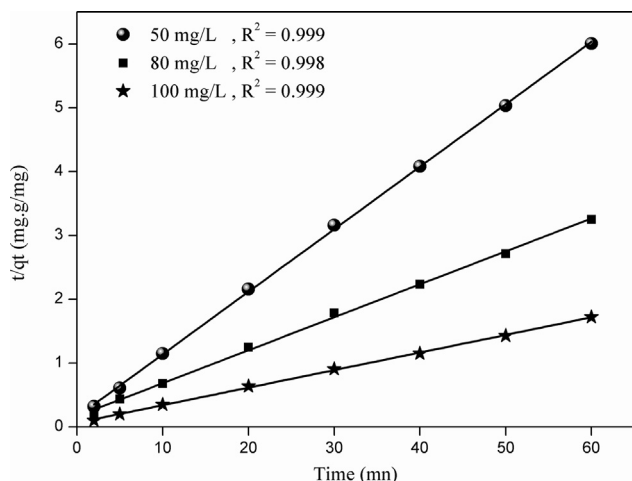


Fig. 15 – Pseudo second order kinetic for the adsorption of CR onto ASAC (pH: 13, [315–800] m particle size, 1 g L⁻¹ adsorbent dosage, 300 rpm stirring speed, temperature 25 °C and contact time: 40 min).

where K_{in} is the intraparticle diffusion rate constant. Values of intercept C gives an idea about the thickness of the boundary layer (Kannam and Sundaram, 2001). This is attributed to the instantaneous utilization of the most readily available adsorbing sites on the adsorbent surface.

The values of K_{in} and C obtained from the slope and intercept of linear plots, respectively, the constant of the modified Freundlich model (Fig. 17) and Elovich model (Fig. 18) are listed in Table 6.

The adsorption mechanisms and the kinetics (Fig. 19) can be described according to several models, which can predict the breakthrough curves at different times and accuracies. However, there are not clear criteria to estimate which is the most convenient for a given case, and a lot of concerns must be considered:

- The mass transfer resistances involved.
- Relation type between the adsorbed amount and the diffusion coefficients.
- Definitive equilibrium equation.

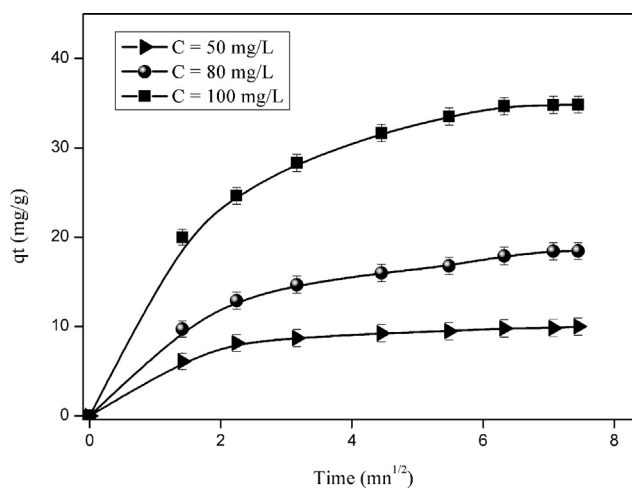


Fig. 16 – Intraparticle diffusion effect on the adsorption of CR ion on ASAC (C_0 : 50 to 100 mg L⁻¹, pH: 13, adsorbent dosage 1 g L⁻¹, particle size: [315–800] m temperature: 25 °C, stirring speed: 300 rpm and contact time: 40 min).

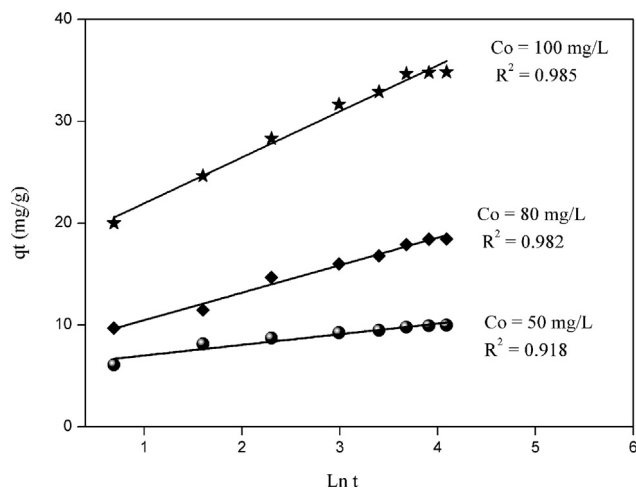


Fig. 17 – The Freundlich modified kinetic model for the adsorption of CR ions onto ASAC.

- Description level and mathematical complexity of the model.

It is well known that a well carried out batch experiment should give valuable data to estimate the diffusion coefficients. Usually, in the real conditions, the mass transport resistance inside the solid is very much higher than through the external fluid film on the solid particles.

4.9. Effect of temperature

Fig. 20 clearly shows that the adsorption capacity of ASAC decrease from 21.64 to 7.33 mg g⁻¹ with increasing temperature (295 to 323 K), indicating that the adsorption is disfavoured at high temperature. The thermodynamic parameters i.e. the free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS) are determined from the following equations (Demirbas et al., 2006; Kin et al., 2012).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (E1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (E2)$$

The thermodynamic equilibrium constant (K) for the adsorption was determined by Khan and Singh (Ghaedj et al.,

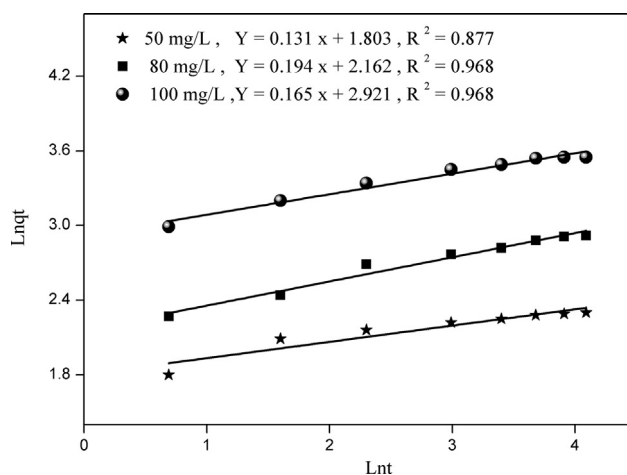
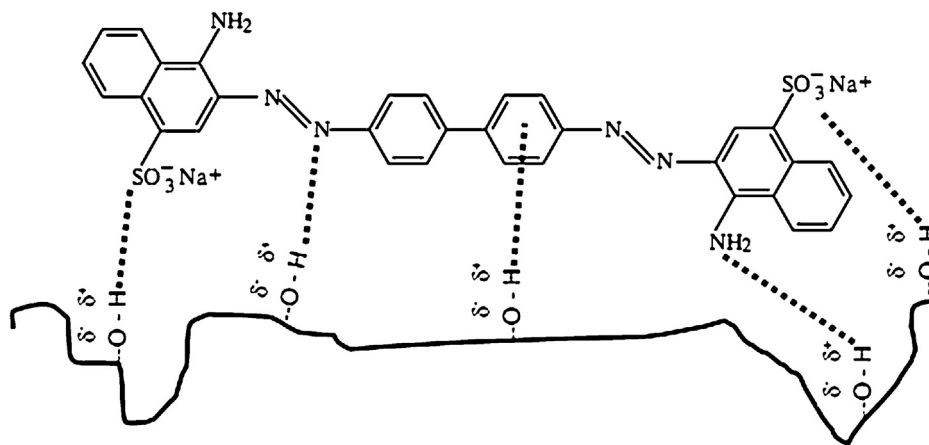
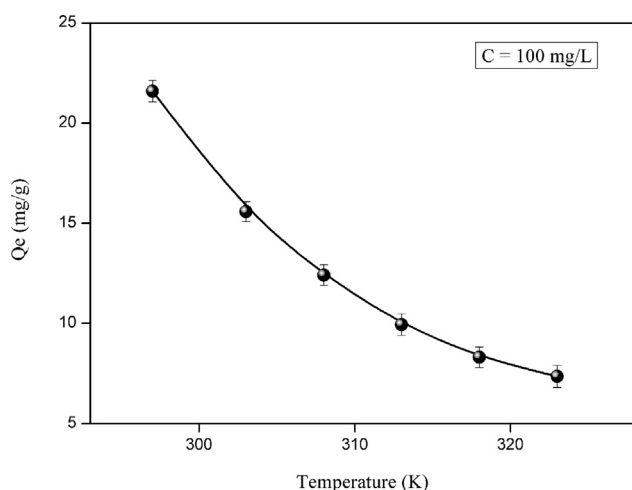
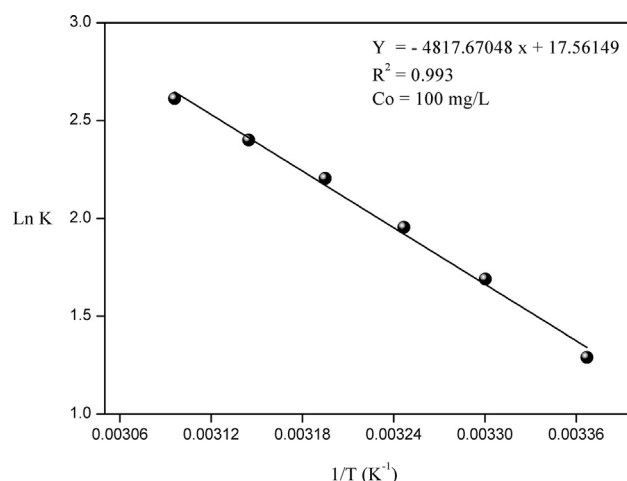


Fig. 18 – The Elovich kinetic model for the adsorption of CR ions onto ASAC.

Table 6 – Intraparticle parameters for adsorption of CR ions onto ASAC.

C_0 (mg L ⁻¹)	R^2	C (mg g ⁻¹)	Intraparticle diffusion		Modified Freundlich Elovich model					
			K_{in} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	Diffusion D (cm ² s ⁻¹)	K_F (min L mg ⁻¹)	1 (m)	R^2	$1/\beta$	α	R^2
50	0.77	4.29	1.484	3.1×10^{-6}	2.427×10^{-3}	0.131	0.877	1.00	473.14	0.863
80	0.96	5.46	2.858		1.357×10^{-3}	0.194	0.968	2.66	953.28	0.976
100	0.98	13.53	4.751		1.856×10^{-3}	0.165	0.968	4.52	8098,569	0.985

**Fig. 19 – The mechanism adsorption of CR ions onto ASAC.****Fig. 20 – Temperature effect on the adsorption of CR onto ASAC (C_0 : 100 mg L⁻¹, pH: 13, adsorbent dosage 1 g L⁻¹, particle size: [315–800] μ m, stirring speed: 300 rpm and contact time: 40 min).****Fig. 21 – Thermodynamic parameters, enthalpy and entropy for the adsorption of CR ions onto ASAC.**

2013) by plotting q_e/C_e versus C_e and extrapolating to zero q_e . The ΔH° and ΔS° values obtained from the slope and intercept of Van't Hoff plots of $\ln K$ versus $1/T$, respectively (Fig. 21) and the ΔG° values at various temperatures are summarized in Table 7.

4.10. Performance of the prepared ASAC

In order to have an idea about the efficiency of the prepared ASAC, a comparison of the basic dye adsorption of this work and other relevant studies is reported in Table 8. The adsorption capacity (q_{max}) is the parameter used for the comparison. One can conclude that the value of q_{max} is in good agreement with those of most previous works, suggesting that CR could be

Table 7 – Thermodynamic parameters for the CR adsorption on ASAC.

T (K)	$1/T$ (K ⁻¹)	$(q_e/C_e) = f(C_e)$	K	$\ln K$	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol)	ΔG° (J mol ⁻¹)
293	0.003413	R^2 : 0.997	0.2326	-1.458	10.79254	24.759	-3538.15
308	0.003247	R^2 : 0.997	0.2924	-1.229			-3166.76
318	0.003145	R^2 : 0.994	0.3317	-1.104			-2919.18
328	0.003049	R^2 : 0.996	0.3733	-0.985			-2671.58

Table 8 – Comparison of ASAC performances with precursors from previous studies.

Adsorbent	q_m (mg g ⁻¹)	References
Apricot stone activated carbon (ASAC)	32.852	This study
Apricot stone activated carbon (ASAC)	23.42	
Waste red mud	4.04	Namasiva Yam and Arasi (1997)
Mixed adsorbent fly ash and coal	44.00	Gupta et al. (1990)
Waste orange peel	22.44	Namasivayam et al. (1996)
Waste banana pith	9.50	Namasivayam and Kanchana (1993)
Ca-bentonite	107.41	Lian et al. (2009)
Coir pith	6.70	Namasivayam and Kavitha (2002b)
Waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide	1.01	Namasivayam et al. (1994)
Activated carbon (Zn CO ₂) 800	35.21	Bouchamel et al. (2011)
Activated carbon (Zn 600, CO ₂ 800)	30.22	Bouchamel et al. (2011)
Activated carbon (Zn 600)	18.32	Bouchamel et al. (2011)
Activated carbon (CO ₂ 800)	15.23	Bouchamel et al. (2011)
Ground nut shells charcoal	117.6	Sumanjit et al. (2013)
Eichhonia charcoal	56.80	Sumanjit et al. (2013)
Lignin-based activated carbons	812.5	Cotoruelo et al. (2010)
β-Cyclodextrin	36.20	Ozman and Yilmaz (2007)
Chitosan/montmorillonite nanocomposite	12.70	Wang and Wang (2007)
Cosheew nut shell	5.18	Senthil Kumar et al. (2010)
Valerite calcium carbonate	32.6	Chong et al. (2014)
Bagasse fly ash and activated carbon	11.88	Mall et al. (2005b)
Acid activated red mud	7.08	Tor and Cengelolu (2006)
Eucalyptus wood (<i>Eucalyptus globulus</i>) sawdust	31.25	Mane and Vijay Babu (2013)
Jute stick powder	35.7	Panda et al. (2009)
<i>Azadirachta indica</i> leaf powder	72.4	Bhattacharyya and Sharma (2004)
Ethylenediamine modified wheat straw	73.4	Wang et al. (2011)
<i>Luffa cylindrica</i> cellulosic fibre	17.39	Gupta et al. (2014)
Botton ash	140.0	Mittal et al. (2009)
Deoiled soya	1078	Mittal et al. (2009)
Zeolite	5.44	Vimonses et al. (2009)
NaHCO ₃ pretreated <i>Aspergillus</i>	8.19	Fu and Viraraghavan (2002)
Mesoporous activated carbon	185.0	Grabowska and Gryglewicz (2007)
N,O modified chitosan	330.0	Wang and Wang (2008)
CTAB modified chitosan beads	433.12	Chatterjee et al. (2009)

easily adsorbed on ASAC prepared in this work. This indicates that the apricot stone, very abundant in Algeria, is a cheap and effective adsorbent for the CR. ASAC is promising adsorbent for metals and basic dyes owing to pH_{pzc} and our perspective is to achieve the adsorption tests in column mode using industrial effluents. Such results are currently under way and will be reported in a next future.

5. Conclusions

This study has shown that the activated carbon prepared from apricot stone is an effective adsorbent for the removal of CR from aqueous solution. The Dubinin-R and Langmuir isotherms model provided a better fit of the equilibrium adsorption data one. They gave a maximum adsorption capacity of 34.51 mg g⁻¹ at 25 °C and decreased down to 23.08 mg g⁻¹ at 65 °C at pH 13. The pseudo-second order model proved the best description of the kinetic data. The negative value of ΔG° and positive value of ΔH° indicate that the adsorption of CR onto ASAC is spontaneous and endothermic over the studied temperature range. The positive value of ΔS° states indicates that the randomness increases at the solid-solution interface during the CR adsorption onto ASAC, indicating that some structural exchange may occur among the active sites of the adsorbent and the ions. The CR adsorption by ASAC follows a pseudo-second order kinetic model, which relies on the assumption that the chemisorption may be the rate-limiting step. The CR molecules are attached to the adsorbent surface through a chemical bond and tend to find sites that maximize their coordination number with the surface. The kinetics and

thermodynamic data can be further explored for the design of an adsorber for industrial effluents treatment. Acetic acid has been found effective for the regeneration of adsorbent than other solvents. It was noted during the experiments in the laboratory in batch mode that the adsorbent regenerated after several washings showed a decrease of the adsorption capacity (30%) can be used again efficiently for subsequent use. This study in tiny batch gave rise to encouraging results, and we wish to achieve the adsorption tests in column mode under the conditions applicable to the treatment of industrial effluents and the present investigation showed that ASAC is a potentially useful adsorbent for the metals, acid and basic dyes.

References

- Abbas, Aadil, et al., 2012. Comparative study of adsorptive removal of Congo Red and brilliant green dyes from water. *Middle-East J. Sci. Res.* 11 (6), 812–828.
- Moussa, Abbas, Abdelhamid, Cherfi, Samia, Kaddour, Tounsia, Aksil, Mohamed, Trari, 2015a. Kinetic and equilibrium studies of Coomassie blue G-250 adsorption on apricot stone activated carbon. *J. Environ. Anal. Toxicol.* 5 (2), 1–8.
- Abbas, M., 2014. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 745–751.
- Allen, S.J., McKay, G., Porter, J.F., 2004. *J. Colloid Interface Sci.* 280, 222–333.
- Behbahani, N., Rostamizadeh, K., Yaftian, M.R., Zamani, A., Ahmadi, H., 2012. Covalently modified magnetite nanoparticles with PEG: preparation and characterization as nano-adsorbent for removal of lead from wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (4), 1224–1228.

- Bhattacharyya, K.G., Sharma, A., 2004. *Azadirachta indica* leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *J. Environ. Manage.* 71, 217–229.
- Bouchamel, N., Merzougui, Z., Addoun, F., 2011. Adsorption en milieu aqueux de deux colorants sur Charbons Actifs a base de noyaux de date. *J. Soc. Algé. Chim.* 21 (1), 1–14.
- Chatterjee, S., Lee, D.S., Lee, M.W., Woo, S.H., 2009. Enhanced adsorption of Congo Red from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads impregnated with cetyl trimethyl ammonium bromide. *Bioresour. Technol.* 100, 2803–2809.
- Chong, Kai Yin, et al., 2014. Valerite calcium carbonate for the adsorption of Congo Red from aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 256–261.
- Cotoruelo, L.M., Marqués, M.D., Díaz, F.J., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J.J., Cordero, T., 2010. Equilibrium and kinetic study of Congo Red adsorption onto lignin-based activated carbons. *Transp. Porous Med.* 83, 573–590.
- Crini, C., Peindy, H.N., Gimbert, F., 2007. *Sep. Purif. Technol.* 53, 97–110.
- Demirbas, A., Sari, A., Isildak, O., 2006. *J. Hazard. Mater.*, B 135, 226.
- Demirbas, E., 2003. Adsorption of cobalt(II) ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells. *Adsorpt. Sci. Technol.* 21 (10), 951–963.
- El-Sheikh, A.H., Newman, A.P., Al-Daffaee, H.K., Phull, S., Cresswell, N., 2004. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, 151–164.
- FAO, 2009. In: FAO (Ed.), *Annuaire de la production*. FAO, Rome.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2002. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Adv. Environ. Res.* 7, 239–247.
- Gerent, C., Lee, V.K.C., Le Clorrek, P., McKay, G., 2007. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 37, 41–121.
- Ghaedj, M., Karimi, F., Barrazzch, B., Saraei, R., Danichfar, A., 2013. *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (3), 756.
- Giles, C.H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960. *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.* *J. Chem. Soc.* 10, 3973–3993.
- Grabowska, E.L., Gryglewicz, G., 2007. Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes Pigm.* 74, 34–40.
- Guo, Y., Zhao, J., Zhang, H., Yang, S., Qi, J., Wang, Z., Xu, H., 2005. Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions. *Dyes Pigm.* 66, 123–128.
- Gupta, G.S., Prasad, G., Sing, V.N., 1990. Removal of Chrom dye from aqueous solution by mixed adsorbents: fly ash coal. *Water Res.* 24, 45–50.
- Gupta, V.K., Jain, R., Mittal, A., et al., 2012. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. *Mater. Sci. Eng.*, C 32 (1), 12–17.
- Gupta, V.K., Pathania, D., Agarwal, S., Sharma, S., 2014. Amputation of Congo Red dye from wastewater using microwave induced grafted *Luffa cylindrica* cellulosic fiber. *Carbohydr. Polym.* 111, 556–566.
- Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L., 2007a. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 141, 819–825.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latiff, K.N.A., 2007b. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigm.* 75, 143–149.
- Ho, Y.S., Mc Kay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34 (5), 451–465.
- Ho, Y.S., Mc Kay, G., 2000. The Kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* 34 (3), 735–742.
- Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A., Suhas, K., 2003. A comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes. *Sep. Sci. Technol.* 38 (2), 463–481.
- Kannam, N., Sundaram, M.M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbon-a comparative study. *Deys Pigm.* 51 (1), 25–40.
- Karnitz, O., Vinicius Alves Gurgel, L., Cesar Perin de Melo, J., Botaro, V.R., Sacramento Melo, T.M., Pereira de Freitas Gil, R., Gil, L.F., 2007. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.* 98, 1291–1297.
- Kin, T.-Y., Park, S.-S., Cho, S.Y., 2012. *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (3), 1751.
- Lagergren, S., 1998. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kung. Vetensk. Acad. Handl.* 24, 1–39.
- Lian, L., Guo, Li ping, Guo, C., 2009. Adsorption of Congo Red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J. Hazard. Mater.* 161 (1), 126–131.
- Lin, S.-H., Juang, R.-S., 2002. *J. Hazard. Mater.* 92, 315–326.
- Malik, P.K., 2004. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* B113, 81–88.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M., 2005a. Removal of Congo Red from aqueous solution by Bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere* 61 (4), 492–501.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M., 2005b. Removal of Congo Red from aqueous solution by Bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere* 61, 492–501.
- Mane, V.S., Vijay Babu, P.V., 2013. Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo Red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) Sawdust. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44, 81–88.
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Gupta, V.K., 2009. Adsorptive removal of hazardous anionic dye Congo Red from wastewater using waste materials and recovery by desorption. *J. Colloids Interface Sci.* 340, 16–26.
- Mouni, L., et al., 2011. *Desalination* 276, 148–153.
- Moussa, Abbas, Abdelhamid, Cherfi, Samia, Kaddour, Tounsia, Aksil, 2015b. Adsorption in simple batch experiments of Coomassie blue G-250 by apricot stone activated carbon—Kinetics and isotherms modeling. *Desalin. Water Treat.*, 1–12, <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1067871>.
- Namasiva Yam, C., Arasi, D.J.S.E., 1997. Removal of Congo Red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere* 34 (2), 401–417.
- Namasivayam, C., Kanchana, N., 1993. Removal of Congo Red from aqueous solutions by cellulosic waste banana pith, pertanica. *J. Sci. Technol.* 1, 32–42.
- Namasivayam, C., Kavitha, D., 2002a. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigm.* 54, 47–58.
- Namasivayam, C., Kavitha, D., 2002b. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from Coir Pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigm.* 54, 47–58.
- Namasivayam, C., Jeya Kumar, R., Yamuna, R.T., 1994. Dyes removal from wastewater by adsorption on waste Fe(III)/Cr(III). *Waste Manage.* 14, 643–648.
- Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gay thri, K., Rani, M., Ranganathan, K., 1996. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bios. Tech.* 57 (1), 37–43.
- Nasuha, N., Hameed, B.H., 2011. *Chem. Eng. J.* 166, 783.
- Ozcan, A., Oncu, E.M., Ozcan, A.S., 2006. *Colloids Surf. A: Physico-Chem. Eng. Aspects* 277, 90–97.
- Ozman, E.Y., Yilmaz, M., 2007. Use of β -cyclodextrin and starch based polymer for sorption of Congo Red from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 148, 303–310.
- Panda, G.C., Das, S.K., Guha, A.K., 2009. Jute Stick powder as a potential biomass for the removal of Congo Red and rhodamine B from their aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 164, 374–379.
- Rengaraj, S., Moona, S.H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2002. Removal of phenol from aqueous solution and resin

- manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat. *J. Hazard. Mater.* B89, 185–196.
- Saroglo, M., 2006. Removal of methylene blue by using biosolid. *Global Nest J.* 8 (2), 113–120.
- Senthil Kumar, P., et al., 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by Coshew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination* 161 (1–2), 52–60.
- Senthilkumaar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi, K., Subbhuraam, C.V., 2005. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Colloid Interface Sci.* 284, 78–82.
- Shahwan, T., Erten, H.N., 2004. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 260, 43–48.
- Shawabkeh, R.A., Rockstraw, D.A., Bhada, R.K., 2002. Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells. *Carbon* 40, 781–786.
- Sumanjit, K., Seema, R., Rakesh Kumar, M., 2013. Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye Congo Red biowaste materials as adsorbents. *J. Chem.* 2013, 1–12.
- Tan, I.A.W., Hameed, B.H., Ahmad, A.L., 2007. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.* 127, 111–119.
- Tor, Ali, Cengeloglu, Yunus, 2006. Removal of Congo Red from Aqueous solution by adsorption onto acid activated Red Mud. *J. Hazard. Mater.* B138, 409–415.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2009. Kinetic Study and Equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chem. Eng. J.* 148, 354–364.
- Wang, L., Wang, A., 2007. adsorption characteristics of Congo Red onto chitozan/montmorillonite nanocomposite. *J. Hazard. Mater.* 147 (3), 979–985.
- Wang, L., Wang, A., 2008. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto N,O-carboxymethyl-chitosan. *Bioresour. Technol.* 99, 1403–1408.
- Wang, Z.W., Han, P., Jiao, Y.B., He, X.T., Dou, C.C., Han, R.P., 2011. Adsorption of congo red using ethylenediamine modified wheat straw. *Desalin. Water. Treat.* 30, 195–206.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., 2003. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environ. Pollut.* 125, 385–392.
- Weber, M.J., Morris, J., 1963. Kinetic of adsorption on carbon from solution. *ASCE J. Sanit Eng. Div.* 89, 31–51.