

1 EXP
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE - SANITAIRE

PROJET DE FIN D'ETUDES

INGENIORAT D'ETAT EN ELECTRONIQUE

SUJET

ADSORPTION
DU
PROCION ROUGE ECARLATE HBB

Proposé par :

Madame NEZZAL

Etudié par :

Melle HADDOUD F.

Dirigé par :

Madame NEZZAL



PROMOTION : 1984

r

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes remerciements et toute ma reconnaissance à Madame NEZZAL pour avoir dirigé cette étude

Je remercie également

- Monsieur DESCHAMP professeur de Géologie à l'E.N.P

- Monsieur DOUBEKEUR assistant à l'U.S.T.H.B

Pour leur aides et leurs gentillesse

Que ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

TABLE DES MATIERES
 ooooooooooooooooooooooooooooo

- Avant - propos	1
- Introduction	2
A - <u>Partie Théorique</u> :	
I - Les colorants	3
1- Généralités	3
2- Nomenclature	3
3- Origine de la couleur	3
4- Classification des colorants	4
5- Structure chimique des colorants reactifs	5
1 - Propriétés du colorant précion rouge ecarlate H3B	
2 - Toxicité	
II - L'adsorption	8
1- Définition	8
2- Types d'adsorption	8
3- Adsorption de corps dissous	8
3-1 Facteurs influençant l'adsorption	9
3-2 Isothermes d'adsorption	11
3-2-2 Adsorption en monocouche	11
3-2-2 Adsorption en multicouches	13
3-3 Isotherme apparente - Isotherme individuelle	13
4- Diffusion	15
5- Cinétique d'adsorption	18
5-1 Loi de Weber	
5-2 Loi de thomas	

	Page
6- Dynamique d'adsorption	19
7- Les adsorbants	21
 III - Le charbon actif	
1- Preparation	23
2- Structure	23
3- Porosite	23
4- Mecanisme d'adsorption	24
5- Mise en oeuvre du charbon actif	25
5-1 Charbon actif en poudre	25
5-2 Charbon actif en grain	25
5-2-1 Procede à lit mobile	25
5-2-2 Procede à colonnes multiples	26
6- Comparaison des deux types de charbon actif	26
6-1 Charbon actif en poudre	26
6-2 Charbon actif en grain	27
7- Regeneration du charbon actif	27
7-1 Regeneration à la vapeur	27
7-2 Regeneration Thermique	27
7-3 Regeneration chimique	27
8- Conclusion	28
 IV - La Bentonite	
1- Generalites	29
2- Origine	29
3- Proprietes	29
4- Composition chimique	29
5- Porosite	30

6- Structure	Page 31
7- Activation des Bentonite	31
7-1 Activation Thermique	31
7-2 Activation chimique	32
8- Adsorption par la bentonite	32

B - PARTIE EXPERIMENTALE

I - Methode de mesure	33
1- Spectre d'adsorption du colorant	34
2- Courbe d'etalonnage	34
II - Essai d'un bain de teinture.....	35
III - Adsorption du colorant par le charbon actif	36
1- Preparation du charbon actif	36
2- Mesure de quelques caracteristiques du charbon actif	36
3- Adsorption statique	38
a/ Etude du rapport colorant fixe masse de charbon	38
b/ Cinetique et adsorption	40
c/ Isotherme d'adsorption	48
d/ Influence du PH	50
e/ Influence de ces chlorures	53
f/ Influence de la temperature	54
4- Adsorption dynanique	56
a- Influence de la hauteur du lit	
b- Influence de la vitesse d'ecoulement	
c- Influence de la concentration d'entrée	

	Page
IV - Adsorption du colorant par la Bentonite	
1- Preparation de la bentonite	61
2- Mesure de quelques caracteristiques de la Bentonite.....	61
3- Etude du rapport colorant fixe - masse de bentonite	63
4- Cinetique d'adsorption	64
5- Influence du Ph	67
6- Influence de la temperature	68

C - CONCLUSION	71
--------------------------	----

Avant-Propos

L'emploi des colorants remonte aux époques les plus reculées de l'histoire, où les hommes utilisaient les colorants naturels d'origine animale ou végétale tels que :

Indigo, pourpre, cochenille, ...

Cette technique était surtout pratique en Egypte, Inde et Chine.

Cependant, certains colorants purent être fabriqués de façon empirique tels les pigments à base de sels solubles de plomb de cuivre de Manganèse, pour la coloration de la céramique.

Avec l'évolution de l'histoire, les recettes et techniques des colorants se transmittent aux Européens qui, de génération en génération améliorèrent les procédés d'extraction et leurs applications à la teinture et ceci jusqu'au 17^e siècle.

Et c'est en 1856 que le chimiste Anglais W. Perkins bouleversa l'industrie des colorants en synthétisant une substance violacée soluble dans l'eau et l'alcool : La Mauveine.

Depuis en connaît plusieurs milliers de colorants synthétiques donnant des gammes de couleurs les plus variées possible. L'emploi des colorants est très fréquent dans les industries telles que :

- Les industries textiles,
- Les papeteries,
- Teinture de cuir,
- Préparation des encres,
- Teinture de caoutchouc et Matières plastiques,
- Industries alimentaires et pharmaceutiques,
- Peintures.

Les colorants sont alors utilisés pour améliorer l'aspect et donner une grande variété aux différents objets produits : tissus, papier, cuir, etc...

Mais qui dit industrie, dit pollution. En effet, ces industries utilisant les colorants rejettent leurs eaux fortement colorées ou chargées en matières colorantes dans les cours d'eau présentant ainsi certaines nuisances à la nature.

Ces eaux colorées peuvent influencer sur l'aspect esthétique de la nature en lui conférant une image désagréable à regarder surtout si le rejet se fait dans un petit cours d'eau à faible débit où la dilution n'est pas très grande, la coloration du cours d'eau sera alors très ressentie.

Par ailleurs, cette dernière pourra influencer sur le développement de la biocénose dulçaquicole, en particulier la synthèse chlorophyllienne car le rayonnement solaire est intercepté par la substance colorée.

Notons aussi que certains colorants peuvent être toxiques à cause de leurs teneurs en plomb, chrome, cuivre, ou même des impuretés qu'ils peuvent contenir. Et en remontant par la chaîne alimentaire ils pourront influencer sur la santé de l'homme.

I N T R O D U C T I O N

Par ce présent travail, nous nous proposons d'étudier la décoloration d'une eau synthétique contenant une substance colorante :

Procion rouge écarlate H 3B. Celui-ci étant utilisé pour la coloration de textiles à l'unité Draa-Ben-Khada.

Les colorants étant généralement non biodégradables, une méthode convenable de décoloration serait une adsorption.

L'adsorption du colorant sera alors considérée sur deux adsorbants.

- D'une part le charbon actif, un très bon adsorbant mais coûteux :

Dans un premier temps, on étudiera l'adsorption en statique : les cinétiques et l'isotherme d'adsorption, ainsi que l'influence de certains paramètres comme la température, le pH, la salinité, la concentration de colorant.

Dans un deuxième temps, l'élimination du colorant sera faite après passage de l'eau à traiter à travers un lit de charbon actif. C'est ce qu'on appelle l'adsorption en dynamique.

- D'autre part la bentonite, un sorbant naturel intéressant du point de vue économique car disponible en grande quantité dans notre pays.

Une étude comparative du pouvoir décolorant de ces deux sorbants sera considérée.

PARTIE
THEORIQUE

Chapitre I

* LES COLORANTS *

1 - Généralités :

Il existe plusieurs dizaines de milliers de colorants synthétiques correspondant à quelques 6000 espèces chimiques.

Ces colorants sont généralement fabriqués à partir d'hydrocarbures tels que :

Benzene, Toluene, Anthracène, Naphtalène,..... des molécules organiques cancérogènes, auxquels on fait subir une série de réactions comme la suffocation, l'halogénéation, la nitration, la diazotation...

La coloration d'un produit peut alors se faire soit par dissolution (encre, ou huile), soit par incorporation directe du colorant à la substance à colorer.

2 - Nomenclature

La terminologie des colorants est très complexe et anarchique toutes les tentatives d'unification des noms des colorants ont échoué. C'est pourquoi leurs dénominations commerciales rappellent tantôt leurs nuances (Mauveine, Orange, Fuschine) tantôt leur emploi principal (Noir Viscose J) ou encore le nom de leur créateur ou celui d'un pays (violet de Paris).

Au nom du colorant, on ajoute souvent des lettres ou des chiffres qui donnent quelquefois des indications sur sa nuance, sa solidité à la lumière, ou sa concentration.

La désignation des colorants par leurs noms chimiques a été écartée à cause de sa complexité et aussi pour éviter la divulgation du secret de leur constitution. (1)

3 - Origine de la couleur.

L'apparition de la couleur et du pouvoir colorant de ces produits est liée à leur composition et leur structure chimique.

Selon l'ancienne théorie de Witt, la coloration serait due à la présence de groupements chromophores non saturés d'atomes tels que :

- N = N - groupement Azoiqne.
- C = O " cétonique
- N = O " Nitoso
- C = S " thyocarbonyle
- C = N - " Azométhinique.

Quant au pouvoir colorant, celui-ci est lié à la présence de groupements auxochromes tels que :

NR_2 ; OH ; SH et leurs dérivés.

Mais actuellement, on sait que la coloration et le pouvoir colorant de ces substances sont dus à :

- la coplanéité de la molécule.
- présence d'élections π permettant une modification du niveau énergétique, entre 35,7 et 71,4 Kcal/mole ; de la molécule lors de l'absorption de certaines radiations du spectre visible. (2)

4 - Classification des colorants.

On peut classer les colorants suivant leur constitution chimique, ou leur groupement chromophore. On distingue alors, les colorants azoïques ; les colorants carbonyles ; colorants azométhiniques ;..... On peut également classer les colorants suivant leurs modes d'emploi et leurs domaines d'application, on aura alors du point de vue tinctorial(1).

- Colorants acides : Ils sont solubles dans l'eau grâce aux groupements : NaSO_3 , NaCOO
ils sont utilisés pour la teinture de la laine, la soie en laine acide.
- Colorants basiques : Ils sont solubles dans l'eau, car ce sont des sels d'Amines organiques.
- Colorants au soufre : Ils sont insolubles dans l'eau, et sont surtout utilisés pour teindre le coton, notamment dans les tons, noirs ; bleus et verts.
- Pigments : Ce sont des colorants qui ont pris de l'importance depuis qu'on a su réaliser des combinaisons stables à la lumière et susceptibles pour certains de remplacer les pigments minéraux.
il s'agit de :
 - Complexes métalliques (Fe,Co,Cu,Cr) de colorant non sulfones de familles azoïques, Anthroquinoniques ou nitroses.
 - Sels de baryum, de plomb, des colorants du tryphénylméthane, (ce groupe est très toxique).
- Colorant neutres exempts de métal, appartenant principalement aux familles azoïques, Anthroquinoniques,....
- Colorant basiques de la famille de Xauthene tryphénylméthane.
- Colorants formes insitu sur la fibre :
Dans cette classe on distingue :

- Colorants azoïques insolubles formés directement sur les fibres végétales, celles-ci sont imprégnées d'une solution de copulant naphthazol, et passées ensuite dans un bain de sel de diazonium.
- Colorants d'oxydation. Il s'agit essentiellement du Noir d'aniline et des colorants pour cheveux, plumes, fourrures,.... obtenus par oxydation des amino-phenols et des diamines.
- Colorants phthalocyanogènes, ce sont les phthalocyanogènes cyanines métalliques synthétisés directement sur fibre.

On a aussi les colorants réactifs, ceux-ci réagissent chimiquement avec la cellulose, laine et soie.

Ils appartiennent essentiellement aux familles azoïques, Anthroquinoniques et phthalocyanique.

- 5 - Structure chimique des colorants Réactifs.

Les colorants réactifs ont la propriété particulière de pouvoir établir avec le substrat une liaison covalente.

Leur constitution générale est la suivante :



avec :

S : désignant un ou plusieurs groupes solubilisant.
- Na SO₃ ; - N a Co O

C : le groupement responsable de la couleur, il appartient essentiellement aux séries.

- Azoïque métallisé ou non.
- Anthroquinonique.
- Phthalocyanique.

S : le groupement qui constitue le support du groupe réactif. il détermine la stabilité et la réactivité du colorant.

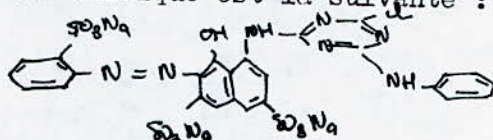
R : le groupe réagissant par addition ; mais le plus souvent détachable par un processus de substitution par une B ou élimination.

Pour notre étude nous avons e~~t~~ à notre disposition, un colorant réactif : Procion rouge écarlate H₃B

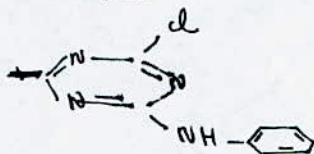
- Propriétés du colorant Procion rouge écarlate.

Ce colorant est fabriqué par la firme ICI (Impérial, chimical, Industriel). Il se présente à l'état pur sous forme de petits grains sphériques d'environ 0,1 mm de diamètre, de couleur rouge très foncé, bordeaux

- sa formule chimique est la suivante :



(elle nous a été procurée par un représentant de ICI)
le groupement réactif de ce colorant étant le groupement Monochlorotriazinyl.



Caractéristique de tous les colorants Procion H.
On peut alors schématiser la réaction de fixation de ce colorant sur la cellulose de la façon suivante : (1)

Si on représente la cellulose comme suit : ---OH
le colorant par $\text{R}' - \text{Cl}$

On aura :



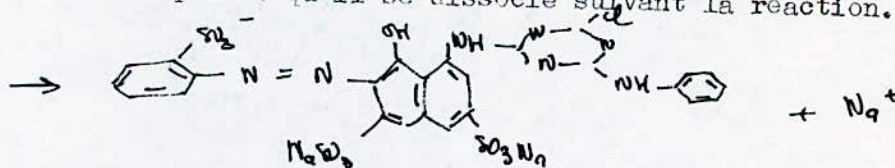
On voit donc qu'il y a une réaction de "substitution" dans la cellulose de l'espèce H^+ par le groupement R' .

- Son poids moléculaire est :

$$M = 773,92 \text{ g.}$$

- le colorant est soluble dans l'eau grâce au groupement
 $-\text{NaSO}_3$

Nous pouvons penser qu'il se dissocie suivant la réaction.



à 20°C , sa solubilité est de 40 g/l.

en présence du sel (30 / 1) elle est de 10 g / l.

Nous avons mesuré le pH de ce colorant en solution ; à l'aide d'un PH mètre, nous trouvons PH = 7,6.

C'est un colorant pratiquement neutre.

Ce qui est normal, vu la structure chimique de ce colorant :
le groupement OH est fortement lié au groupement aromatique.

6 - Toxicite :

Les colorants peuvent être toxiques par leur teneur en groupements cancérogènes : groupement phtalogène - cyanine,

Sels de baryum, de plomb,...

Selon une information recueillie auprès du service de toxicologie de l'institut des services médicaux d'Alger, le colorant considéré pourrait être toxique par suite de la rupture de la liaison azoïque -N=N- entraînant la formation d'Ames primaires qui sont des methemoglobines pouvant empêcher le transport de l'oxygène dans le sang, par l'hémoglobine.

Chapitre II* L'ADSORPTION *1 - Définition

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules, des atomes, extraits de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés.

En effet; les molécules ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques se traduisant par un champ de forces attractives, dont la portée est de l'ordre de grandeurs de la dimension des atomes.

Ce sont ces forces qui sont responsables de la fixation des molécules de gaz ou des molécules ou ions dissouts de la phase liquide se trouvant au voisinage immédiat de l'interface.

Cette adsorption s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène exothermique.

2 - Types d'adsorption

Suivant la nature des forces mises en jeu, on distingue :

- L'adsorption physique ou physisorption où les forces impliquées sont des forces de Van der Waals qui ne sont pas selectives pouvant donc s'exercer sur n'importe quelle substance. Cette adsorption est réversible.

L'énergie est inférieure à 10 kcal/mole.

- L'adsorption chimique ou chimisorption : les liaisons mises en jeu entre adsorbant et adsorbé sont des liaisons chimiques covalentes ou ioniques et selectives.

La chimisorption est généralement irréversible, la désorption étant difficile.

L'énergie est supérieure à 10 Kcal/mole.

Il ^{est} à signaler aussi que la physisorption se produit à des températures basses ; la chimisorption elle, se produit à des températures élevées.

3 - Adsorption de corps dissous

Lorsqu'on immerge un solide dans une solution, il y a adsorption du soluté jusqu'à une concentration d'équilibre de celui-ci dans la solution, à partir de laquelle il ne s'adsorbe plus.

Cependant, il arrive que même le solvant soit adsorbé, gênant ainsi l'adsorption du soluté ; ceci dépend de l'affinité du solide pour le soluté ou le solvant.

Les phénomènes d'adsorption en phase liquide sont alors difficiles à interpréter à cause de l'intervention de plusieurs paramètres (7).

3-1 - Facteurs influençant l'adsorption.

- Nature du solide

L'adsorption d'un solute peut dépendre de l'adsorbant lui-même par :

- sa nature,
- sa surface, spécifique,
- la distribution des dimensions des pores,
- la dimension des particules.

La polarité de l'adsorbant peut aussi intervenir, car généralement les adsorbants polaires adsorbent préférentiellement les composés ~~non~~ polaires. *et les adsorbants non polaires, les composés polaires*

- Nature du solute

Les paramètres qui pourraient intervenir :

- La polarité du solute
- La solubilité : D'après Lundelius, le degré d'adsorption d'un solute par un solide est d'autant plus grande que sa solubilité est petite dans un solvant où l'adsorption se fait. (8)

Ceci est dû au fait que le solute présentant moins d'affinité pour le solvant, en présente relativement plus pour le solide adsorbant.

- Géométrie moléculaire : celle-ci est un facteur de régulation du transport interparticulaire et de l'adsorption cinétique.

- Concentration du solute

Plus la concentration initiale du solute est grande, plus le taux d'adsorption de celui-ci est grand.

- Nature du solvant.

Le solvant peut influencer sur l'adsorption du solute par le solide, du fait qu'il peut manifester lui aussi une tendance à l'adsorption vis à vis de ce solide.

- PH du milieu

Les ions (H⁺) et (OH⁻) font généralement preuve d'une tendance à être fortement adsorbés sur un adsorbant polaire.

Dans le cas du charbon actif, l'adsorption en phase liquide d'espèces ioniques négatives est défavorisée en milieu basique. Car

l'oxygène des ions hydroxydes (OH^-) réagit avec les sites carbonés pour donner des centres actifs chargés négativement, rendant ainsi la surface du charbon légèrement polaire (théoriquement celle-ci est non polaire).

Par contre, un milieu acide favoriserait cette adsorption ; les ions (H^+) permettent la neutralisation des centres actifs négatifs(9).

- Temperature

Les réactions d'adsorption conduisent normalement à une diminution d'entropie, ce sont des réactions exothermiques. Par conséquent le degré d'adsorption augmente quand la température baisse.

Notons que les faibles variations de température ne changent pas de façon significative l'ampleur d'adsorption.

La température influe sur la vitesse d'adsorption, son action sur la constante de vitesse k qui est régie par la loi d'Arrhenius.

$$\boxed{k = k_0 e^{\frac{E}{RT}}} \quad (10)$$

E étant l'énergie d'activation.

Quant à l'adsorption, la constante b (dans le cas de l'isotherme de *Langmuir*) est liée à la chaleur d'adsorption ΔH par la relation de Gibbs.

$$\frac{d}{dt} (\ln b) = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

soit

$$\boxed{b = b_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}}} \quad (10)$$

- Caractéristiques hydrodynamiques de l'échange

Soit de la vitesse relative des 2 phases solide - liquide, et du temps de contact de celles-ci.

Un autre facteur peut conditionner l'adsorption : c'est le facteur spatial.

Un cristal peut avoir des propriétés adsorbantes bien différentes suivant la nature de ses faces. Un colorant peut être adsorbé par une face et pas par une autre (6).

Les travaux de BONN ont montré que l'adsorption a lieu sur les faces du cristal où les espacements interatomiques sont du même ordre de

grandeur que les espacements interatomiques de la substance qui s'adsorbe (6). Tel est le cas par exemple pour l'adsorption du rouge congo par la cellulose (12).

3 - 2 - Isotherme d'adsorption

Les performances d'un couple adsorbant - adsorbant peuvent être décrits par 3 types de courbes dépendantes entre elles : les isothermes, les isobars, les isotères.

Mais ce sont les isothermes d'adsorption qui sont le plus souvent utilisées. Ce sont des courbes simples à tracer : on représente en ordonnée la quantité de solute adsorbé par unité de masse ou de volume d'adsorbant et en abscisse la concentration du solute à l'équilibre.

Mais la théorie de l'adsorption en phase liquide n'est pas très bien connue du fait de sa complexité vu les nombreux facteurs qui peuvent intervenir, rendant ce phénomène difficile à interpréter.

Les relations mathématiques utilisées, pour décrire ce phénomène sont les relations établies dans le cas d'adsorption des gaz, par remplacement de la pression de gaz par la concentration du solute. Cependant, leur validité n'est pas vérifiée dans tout le domaine de concentration.

Il existe alors plusieurs lois.

3 - 2 - 1 - Adsorption en monocouche.

Dans le cas d'une adsorption par formation d'une monocouche d'adsorbant sur le solide, l'isotherme d'adsorption peut suivre différentes lois.

a - Isotherme de Freundlich

L'état d'équilibre est alors exprimé sous la forme empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = kc^n$$

avec :
 x : quantité de solute adsorbé
 m : masse d'adsorbant
 c : concentration d'équilibre.

L'expression logarithmique de cette équation donne :

$$\ln \frac{x}{m} = \ln k + n \ln c$$

$$\text{posons } A = \ln \frac{x}{m}$$

$$B = \ln c$$

Le tracé de la droite $A = f(CB)$ nous permet de déduire les constantes n et k .

penne de la droite n
ordonnée à l'origine k .

b - Isotherme de Langmuir.

L'isotherme de Langmuir est basée sur certaines hypothèses

- L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption Thermo-dynamiquement identiques (il n'y a pas d'interactions entre les particules adsorbées) et uniformément distribués sur la surface du solide.
- Chaque site ne peut fixer qu'une particule.

L'équation de Langmuir s'écrit :

$$\boxed{\frac{x}{m} = \frac{x_m b c}{1 + b c}} \quad (I)$$

avec b : constante d'adsorption

x_m : capacité ultime.

En divisant par $x_m b c$ (I) devient

$$\frac{\frac{x}{m}}{x_m b c} = \frac{1}{1 + b c}$$

Et en inversant chaqu'un des deux membres de cette equation On obtient :

$$\frac{x_m b c}{\frac{x}{m}} = 1 + b c$$

soit

$$\frac{c}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{x_m} C + \frac{1}{x_m b}$$

Posons $A_1 = C$

$$B_1 = \frac{c}{\frac{x}{m}}$$

Le tracé de la droite $B_1 = f(A_1)$ permettra de déduire la constante b , la capacité x_m sachant que $\frac{1}{x_m}$ est la pente de la droite.

$\frac{1}{x_m b}$ l'ordonnée à l'origine.

3 - 2 - 2 - Adsorption en multicouches

Brunauer, Emmett et Teller (BET) ont établi l'équation de l'isotherme lors de l'adsorption en plusieurs couches l'hypothèse émise étant que l'adsorption sélective du soluté n'a lieu que pour la première couche, la composition des couches suivantes étant différente de celle de la phase liquide.

L'Application de la théorie de BET dans le cas des interphases solide/liquide a la forme suivante :

$$X = \frac{X_m AC}{(c_A - c) (1 - (A-1) \frac{c}{c_A})}$$

avec A : constante ayant rapport à l'énergie d'interaction avec la surface.

C : concentration de la matière à l'état de saturation

X_m : concentration de la matière pour former une couche monomoléculaire.

3 - 3 - Isotherme apparente - Isotherme individuelle

a- Isotherme apparente

Il arrive parfois que même le solvant soit adsorbé ^{avant} ainsi l'adsorption du soluté.

Si nous étudions l'adsorption en exprimant ($\frac{X}{M}$) en fonction de la fraction molaire du soluté, nous pouvons avoir deux sortes de représentations (fig) 1

courbe I : adsorption du soluté

courbe II : Nous remarquons qu'il y a adsorption du solvant.

Au point A l'adsorption apparente est nulle, l'adsorption du solvant et soluté étant égale.

Ceci se produit surtout lorsqu'on est en présence de deux constituants miscibles.

Exemple : adsorption du mélange ethanol - benzene par les adsorbants : gel de silice, graphite fig. 2
il a été observé que :
Pour le graphite c'est le benzene qui s'adsorbe le mieux.
Pour le gel de silice c'est l'ethanol qui est le plus facilement adsorbé.

Isothermes apparentes

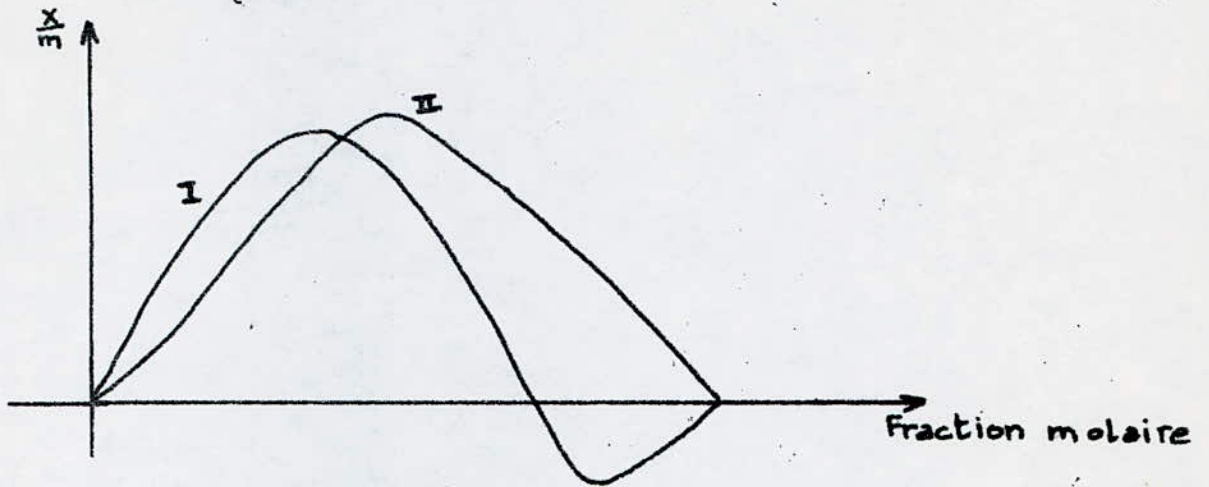
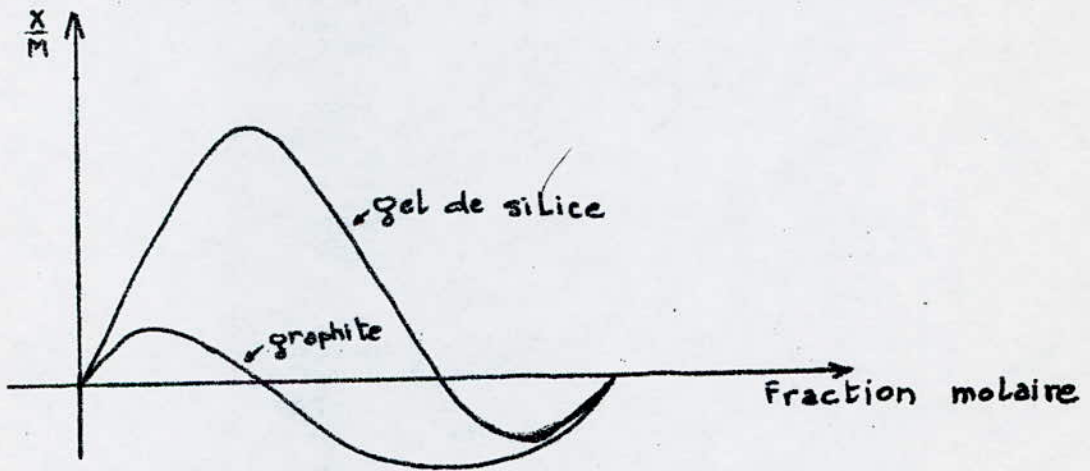
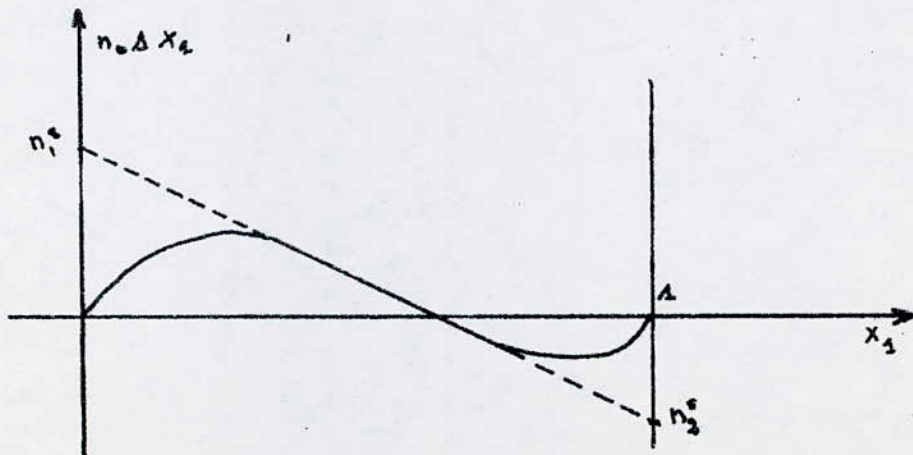


Fig. 3. (6)



- Adsorption d'un mélange ethanol-benzène. Fig. 4 (6)



- Adsorption d'un mélange ethanol-benzène par le charbon actif. Fig. 5 ()

b - Isotherme individuelle

La valeur vraie de l'adsorption d'un corps dissous s'obtient par un calcul basé sur l'isotherme d'adsorption apparente(13) on obtiendra alors l'isotherme individuelle.

Supposons un mélange de 2 composés A et B.

soient :

- X^0_1 , X^0_2 les fractions molaires de A et B avant adsorption.
- X_1 ; X_2 les fractions molaires de A, B après adsorption
- n_1 ; n_2 les quantités de A,B dans le mélange
- n_1^s ; n_2^s les quantités de A,B adsorbées par gramme d'adsorbant (pour simplifier, on prendra g d'adsorbant)
- n_1^0 , n_2^0 les quantités de A,B avant adsorption.
 $n^0 = n^0_1 + n^0_2$.

On peut écrire les équations.

$$n_1^s = n_1^0 - n_1 \quad (a)$$

$$n_2^s = n_2^0 - n_2 \quad (b)$$

$$\text{comme } \frac{n_2}{n_1} = \frac{X_2}{X_1}$$

(b) peut s'écrire.

$$n_2^s = n_2^0 - n_1 \frac{X_2}{X_1} \quad (c)$$

soit :

$$n_2^s X_1 = n_2^0 X_1 - n_1 X_2 \quad (d)$$

On peut faire de même pour l'équation (a), on obtient alors :

$$n_1^s X_2 = n_1^0 X_2 - n_2 X_1 \quad (e)$$

La différence des équations (d) et (e) nous donne :

$$n_1^s X_2 - n_2^s X_1 = n_1^0 X_2 - n_2^0 X_1 \quad (f)$$

Or :

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$n_2^0 = n^0 - n_1^0$$

d'où

$$(f) = n_1^s X_2 - n_2^s x_1 = n_1^o (1 - X_1) - (n^o - n_1^o) X_1$$

A pour calcul :

$$n_1^s x_2 - n_2^s x_1 = n^o (x_1^o - x_1) \quad (g)$$

Remarque :

La même équation peut être établie pour le composé A

$$n_2^s x_1 - n_1^s x_2 = n^o (x_2^o - x_1)$$

L'équation (g) est une équation à deux inconnues n_1^s , n_2^s , pour la résoudre, nous allons considérer une 2ème équation, proposée par Sandle n° K et Puri BR (13). En supposant un recouvrement total de la surface.

$$\frac{n_1^s}{n_{1m}^s} + \frac{n_2^s}{n_{2m}^s} = t$$

avec :

t : nombre de couches adsorbées

n_{1m}^s ; n_{2m}^s : quantités molaires de constituants A et B pour former une monocouche.

Ces quantités peuvent être calculées à partir de la mesure de la surface spécifique.

$$n_{1m}^s = \frac{SW}{a_m N}$$

SW : surface spécifique

a_m : aire moléculaire

N : nombre d'avogadro

On peut, aussi déterminer n_1^s , n_2^s par extrapolation de la partie linéaire de la courbe d'adsorption apparente, si celle-ci en présente une.

Ceci arrive si on admet que n_1^s , n_2^s restent constants (13). Nous pouvons alors tracer les isothermes d'adsorption individuelle en représentant les variations de n_1^s en fonction de X_1 et de n_2^s en fonction de X_2 .

4 - Diffusion :

On peut assimiler le phénomène d'adsorption à un transfert de matière de la phase liquide (ou gazeuse) vers la phase solide. On parlera alors de diffusion des molécules ou ions de la phase liquide (ou gazeuse) vers la phase solide.

Dans le phénomène d'adsorption, cette diffusion comporte trois étapes :

4 - 1 - Diffusion externe :

Les molécules ou ions du solute sont transférés vers la surface extérieure du grain d'adsorbat.

Cette étape est lente du fait que ces particules entrent en contact avec les molécules d'eau et avec elles mêmes.

La vitesse de diffusion suit la loi de Fick :

$$\frac{dc}{dt} = D_s \frac{dC}{ds}$$

avec :

$c \frac{dc}{dt}$: quantité de particules qui, par seconde diffusent à travers 1 cm² de la surface s.

$\frac{ds}{dt}$: vitesse de diffusion.

$\frac{dc}{ds}$: gradient de concentration

D_c : coefficient de diffusion constant.

Dans le cas de particules de grande dimension comparée aux molécules d'eau. Einstein a donné une valeur du coefficient de diffusion.

$$D_s = \frac{1}{3\pi\eta\gamma} \frac{RT}{N}$$

$3\pi\eta\gamma$: attraction de Stokes par les particules de diamètre d dans un fluide de viscosité

R : constante des gaz parfaits et qui vaut :

$$R = 8,315 \cdot 10^7 \text{ erg / mole K.}$$

N : nbre d'avogadro correspondant aux nombres de molécules par moles.

$$N : 6,06 \cdot 10^{23}$$

T : Temperature en (°C)

Nous pouvons écrire I d'une autre manière :

$$\text{l'équation des gaz parfaits nous donne } PV = nRT \text{ (2)}$$

Si nous considérons par M le Molarite.

$$(2) = P = \frac{MRT}{v} \quad v = 1 \text{ L}$$

$$\text{soit} \quad RT = \frac{P}{M}$$

d'où

$$D_s = \frac{1}{3\pi d\gamma} \times \frac{P}{M}$$

P étant la pression de vapeur.

On peut faire une approximation de la loi d'Einstein

$$D_s = \frac{\lambda^2}{2t}$$

où λ^2 = parcours quadratique moyen d'une particule ou de sa projection t = temps de ce parcours.

4-2 - Diffusion dans le solide

Durant cette étape, les molécules ou ions sont transférés vers l'intérieur du grain d'adsorbat.

Certaines lois ont de \dots , mais elles concernent surtout l'adsorption en phase gazeuse.

Il existe alors 2 possibilités :

- une diffusion normale liée à l'écoulement en régime laminaire,
- une diffusion de type Knudsen liée à l'écoulement en régime moléculaire.

a - Diffusion normale

Dans ce cas la vitesse de diffusion peut être déduite à partir de 2 lois de Fick.

a-1 La première loi de Fick se rapporte au cas où la distribution de concentration du corps diffusant le long du capillaire ne varie pas pendant le processus.

$$\underline{u = D_g \text{ grad } C}$$

avec : u : vitesse de transfert des molécules par unité de section et de temps $g \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

D_g : coefficient anématique de diffusion en phase gazeuse $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$

c : concentration du corps qui diffuse

- a - 2 - La 2ème loi de Fick s'applique quand le gradient de concentration change durant le processus.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = d \nabla^2 C \quad (D \text{ en } \text{cm}^2/\text{s})$$

b - Diffusion de Knudsen

On admet qu'il n'existe qu'un seul type de diffusion dans les pores, et c'est la diffusion moléculaire.

Nous pouvons alors déterminer le coefficient de diffusion de Knudsen

$$D_k = 9,7 \cdot 10^{-5} r \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2}$$

r : rayon moyen du capillaire

t : température absolue.

M : Masse moléculaire d'absorbant.

- 4 - 3 - Adsorption proprement dite des molécules et ions. Cette étape est généralement très courte, elle ne dépasse guère 10^9 à 10^8 s.

Le transfert total des molécules ou ions dans les grains d'absorbant est donc, le résultat de la diffusion externe à la surface des grains et de la diffusion interne dans les pores.

Nous pouvons alors définir le coefficient effectif D_e ; qui représente le transfert total.

$$D_e = D_s + \frac{\epsilon D}{H}$$

ϵ : porosité

H : gradient de l'isotherme d'adsorption

5 - Cinétique d'adsorption

Il existe différentes expressions mathématiques décrivant la vitesse d'adsorption.

5-1- Loi de Weber (19)

Celle-ci s'écrit sous la forme suivante.

$$C_0 - C = A q \sqrt{C_0} \sqrt{t}$$

avec :

C_0 : concentration initiale

c : concentration du solute à l'instant t.

A : paramètre caractérisant l'absorbant.

q : quantité d'absorbant mis en jeu.

5 - 2 - Loi de Thomas (16)

$$\frac{dC_c}{dt} = k_f c (C^* - C_c) - k_b C_c$$

avec :

 k_f : constante d'adsorption k_b : constante de désorption C^* : capacité maximale d'adsorption C_c : Masse de solute adsorbé par unité de masse d'adsorbant. c : concentration du solute à l'instant t .

Mais Adams, Bohart et Klotz estiment que le plus souvent la désorption est très faible.

La loi de Thomas devient.

$$\frac{dc}{dt} = k_f c (C^* - C_c)$$

soit

$$\frac{1}{c} \frac{dc}{dt} = k (C^* - C_c)$$

6 - Dynamique d'adsorption

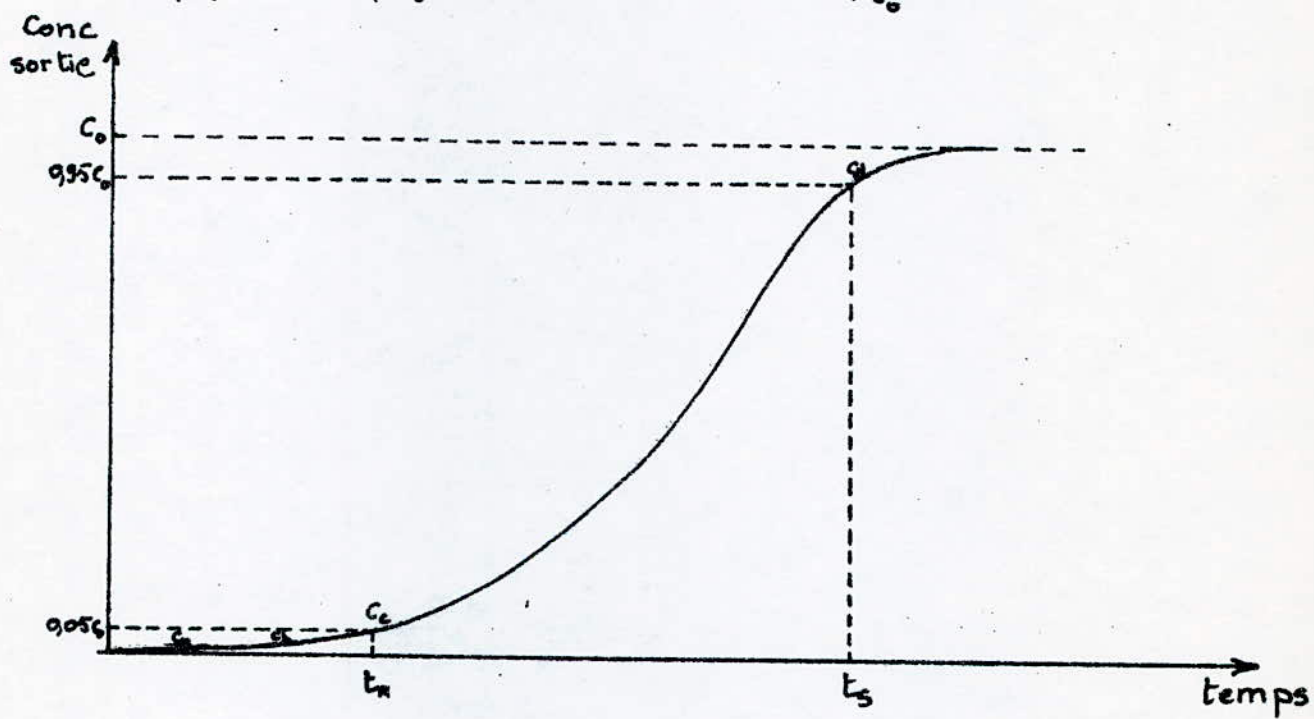
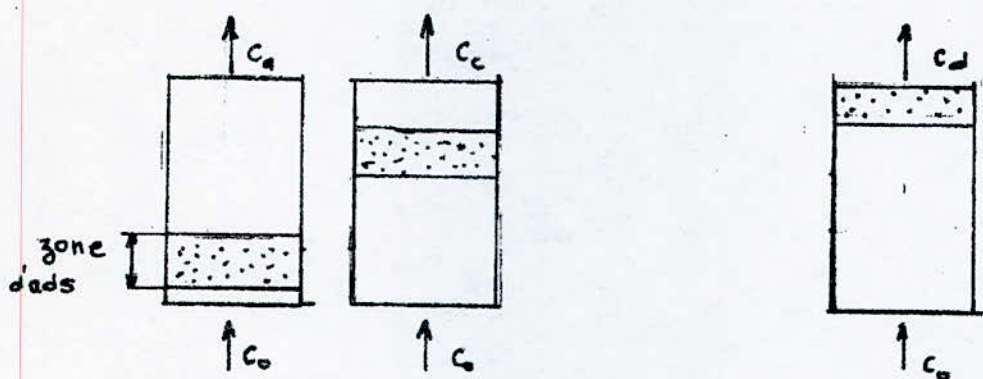
Il est à différencier entre l'adsorption statique et l'adsorption dynamique.

En effet, l'adsorption statique s'effectue dans un espace fermé où le liquide à traiter ne circule pas dans le lit d'adsorbant. On établit alors les isothermes d'adsorption nous permettant de connaître la capacité d'adsorption de l'adsorbant considéré.

L'adsorption dynamique elle, nous permet de connaître l'évolution du phénomène d'adsorption dans un lit d'adsorption traverse en continu par un courant d'adsorbant par représentation de la courbe de perçage. fig (4)

L'adsorption d'un solute dans un filtre de charbon actif à couche fixe peut être considérée comme un processus non permanent au cours duquel le solute est éliminé en quantités croissantes pendant le passage d'une quantité d'eau à travers la couche.

Une adsorption rapide du solute se fait quand l'eau percole à travers les couches les plus élevées du charbon actif et la quantité du solute adsorbé sur le charbon est en équilibre avec la concentration du solute dans l'effluent. Lors du passage de l'eau à travers la couche, des quantités additionnelles du solute sont éliminées et l'effluent sort exempt de solute.



t_R : temps de rupture .
 t_S , temps de saturation .

- Courbe de perçage . Fig - 4

La zone d'adsorption qui est en équilibre avec la concentration de l'effluent se déplace de bas en haut de la couche pendant tout le temps de la percolation à travers le filtre.

Quand la zone d'adsorption se rapproche du fond de la couche, la concentration du soluté dans l'effluent augmente.

Finalement la concentration du soluté atteint un maximum de concentration admissible du soluté dans l'effluent à partir de ce moment le soluté est considéré avoir percé la couche de charbon.

La percée d'un filtre est définie comme le volume d'eau qui a traversé la couche de charbon avant que ce maximum ait été atteint.

Le temps de percée décroît quand :

- L'épaisseur de la couche de charbon décroît.
- la dimension effective des particules de charbon augmente.
- vitesse d'écoulement à travers la couche croît.
- concentration du soluté dans l'effluent augmente.

Le fonctionnement des filtres continus à charbon peut être évalué au moyen de l'équation proposée par Bohart-Adams.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \ln \left(\exp \frac{KN_0 X}{V} - 1 \right) = K C_0 t \quad (8).$$

Cette équation peut être simplifiée sous la forme suivante :

$$\frac{t}{C_0 V} = \frac{X - \frac{V}{KN_0} \ln \frac{C_0}{C_B} - 1}{KN_0} \quad (8)$$

avec

- t : temps de fonctionnement
- v : vitesse d'écoulement linéaire
- x : profondeur de la couche de charbon
- k : constante du taux.
- N_0 : Capacité adsorptive
- C_0 : concentration du soluté dans l'effluent.
- C : concentration admissible du soluté dans l'effluent.

La capacité adsorptive du système N_0 et la constante du taux peuvent être évaluées à partir du tracé des variations de t en fonction de x, représentées par une droite.

- la pente de la droite $\frac{t}{C_0 V}$ permet de déduire la valeur de N_0
- l'ordonnée à l'origine soit $b = \frac{V}{KN_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_B} - 1 \right)$ permettra de calculer K connaissant N_0 .

7 - Les Adsorbants :

Les adsorbants sont des corps présentant une importante surface spécifique. On les caractérise par :

- Leur surface spécifique qui est définie comme étant la surface accessible à un adsorbant donne par unité de masse, elle est exprimée en m^2/g .

Cette surface peut être déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption par l'équation.

$$S = \frac{x_m}{M} N \cdot a_m$$

avec : X_m - masse d'adsorbant nécessaire pour recouvrir complètement la surface d'une couche monomoléculaire.

M - masse moléculaire d'adsorbant

N - nombre d'Avogadro

a_m - Aire moléculaire d'adsorbant.

- Distribution de la taille des pores qui joue un rôle d'une part, dans la cinétique d'adsorption déterminant la facilité d'accès aux sites internes d'adsorption d'autre part dans le problème de sélectivité : suivant le diamètre de pores les molécules ou ions des phases liquide ou gazeuse peuvent être adsorbés ou non.
- Granulométrie : Elle détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement du fluide à travers le lit d'adsorbant.
- forme : le facteur forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide en particulier sa résistance à l'

les principaux types d'adsorbants sont :

- Adsorbants à base d'Alumine Al_2O_3 , tauxite activée,
- Adsorbants à base de silice : Alumino-silicates, gel de silice, terres activées.
- Charbons actifs en poudre et en grain.

Pour cette étude, deux adsorbants ont été considérés.

- le charbon actif en grain : un adsorbant industriel de très haute importance, vu sa très grande surface spécifique, de l'ordre de $1000 m^2/g$, et son pouvoir d'adsorption vis à vis des molécules organiques. Il est alors très utilisé comme agent décolorant dans le traitement des eaux.

- La bentonite : un adsorbant naturel, sa surface spécifique est moins importante que le charbon actif ; cependant elle se voit de grandes applications dans la décoloration des huiles (20)

L'étude détaillée de ces deux adsorbants est faite dans les chapitres suivants.

* LE CHARBON ACTIF *

1 - Preparation du charbon actif :

Le charbon actif est un materian poreux, prepare par carbonisation et activation de substances organiques d'origines très diveres :

noix de coco, coke de petrole, troube, bois,

Le qualificatif " actif " designant qu'il s'agit d'un charbon possédant des proprietes speciale.

L'activation a alors pour but l'elimination des substances bloquant une partie des pores, augmentant ainsi la porosite du charbon actif et donc sa surface specifique (16).

Il existe deux types d'activations

- Activation thermique (16)

La matière première est chauffée dans un four à temperatures croissantes de 350° C à 1000°C. Ceci a pour effet de brûler et de détruire une partie de la charge

le qui augmente l'activité du charbon.

- Activation chimique (16)

L'activation chimique diffère de l'activation thermique principalement du fait qu'on melange la matière première avec des produits chimiques tels que le chlorure de Zine, de l'aide phosphorique, la chaux

Après carbonisation, le carbone est separé de la substance inorganique activante par dissolution de cette dernière par un lavage approprié.

2 - Structure :

La structure du charbon actif se rapproche de celle du graphité.

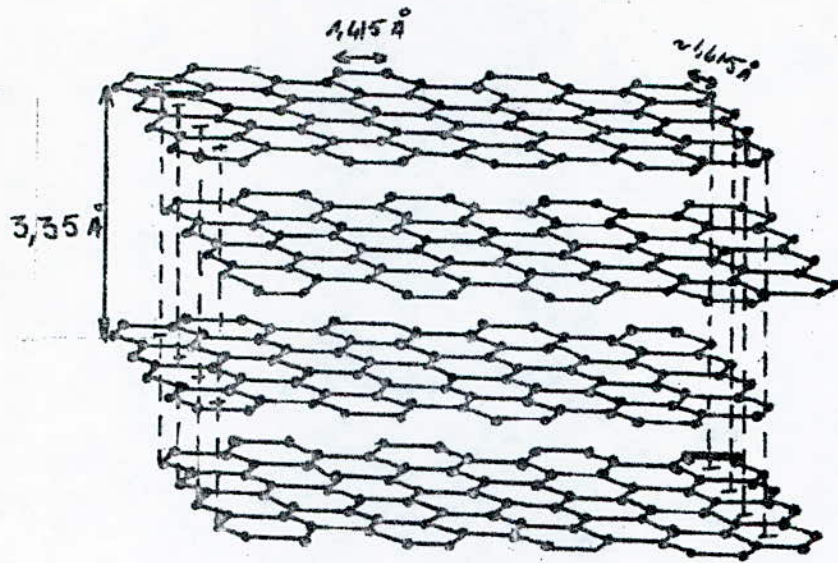
D'après ABRAM le charbon actif est considere comme etant un arrangement irregulier de monocristaux ; chaque monocristal serait en fait un fissionnement d'anneaux liexagonaux de charbone identifie en structure au graphité et formé de 5 à 15 couches de plans aromatiques (16)

3 - Porosites :

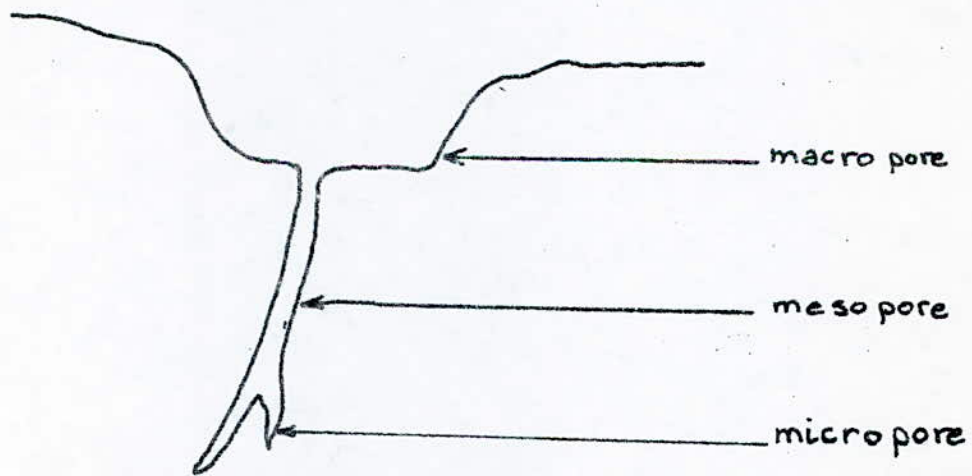
Les pores du charbon actif sont de dimensions très variées, on peut les classer en trois categories (17)

- Les macropores de dimensions superieurs à 10000 Å ; ils ne jouent pas un rôle très important dans l'adsorption, ils constituent en fait des couloirs de passage pour les molécules vers les mésopores et micropores.

- Les mésopores de dimensions allant de 100 à 10000 Å , ils jouent un rôle negligeeable dans l'adsorption, mais non dans la cinetique, car ce sont les pores d'acces des micropores.



- Réseau cristallin du graphite . (fig - 5



- Représentation schématique des pores
dans le charbon actif . (fig - 8

- Les micropores qui constituent les pores d'adsorption sont classés arbitrairement de la façon suivante.

- Les maxi micropores : qui sont des pores de dimension comprise entre 25 et 100 Å, ils sont capables d'adsorber les plus grosses molécules.

- Les moyens micropores : qui sont des pores dont les dimensions sont comprises entre 15 et 25 Å. On les caractérise par le pouvoir décolorent vis à vis des pigments colorants tels que le bleu de méthylène.

- Les mini micropores : sont tous les pores supérieurs à 5 Å

C'est dans les micropores, surtout que se développent les phénomènes d'"adsorption vraie". Dans les macropores les radicaux libres portés par les feuillets, pourront par contre créer des phénomènes de fixation relativement différentes, chimiques ou électrostatiques (17).

L'accès aux micropores pour les molécules d'adsorbant est long et difficile.

4 - Mécanisme d'adsorption.

L'adsorption se déroule suivant les étapes suivantes :

- Diffusion des molécules à travers le film liquide entourant les particules du charbon actif.

- Transfert de ces molécules d'adsorbant de la phase liquide à la phase solide.

- Diffusion le long des parois des macropores.

- Diffusion des macropores vers les micropores.

Cette dernière étape étant la plus lente et déterminante.

Ce mécanisme d'adsorption se déroule à la surface du charbon actif de la façon suivante:

Les centres actifs du charbon rivalisent avec le solvant pour s'associer à la substance dissoute. Tachant de briser l'association substance dissoute - solvant et d'établir une association substance dissoute - substant solide.

La nature chimique de la surface du charbon peut jouer dans certaines conditions un rôle important dans l'adsorption d'un soluté? Une surface de charbon pur peut être considérée comme non polaire, mais la surface d'un charbon activé est rarement pure. L'oxygène réagit avec le charbon pour produire des centres actifs qui rendent la surface légèrement polaire, de même le charbon contenant des ions métalliques.

Il a été établi que ces centres actifs se comportent de façon similaire aux groupements fonctionnels tels que carboxyle, hydroxyle, carbonyle composés à noyaux condensés et à poids moléculaires élevés. Le degré d'interaction entre l'oxygène et le charbon actif établit l'acidité de la surface du charbon et dans une certaine mesure son comportement adsorptif par rapport aux substances dissoutes (8).

5 - Mise en oeuvre du charbon actif.

Parmi les types de charbons actifs pour le traitement de l'eau, il y a lieu de faire la destination entre :

- Les charbons en poudre
- Les charbons granules

5-1 Charbon actif en poudre.

Ce charbon se présente sous forme de grains de dimensions comprises entre 10 et 50 μ m.

Il est généralement additionné à l'eau à traiter en injecté dans le bassin de boues activées ; il peut être également utilisé en combinaisons avec les traitements de clarification : introduit en continu dans l'eau avec des réactifs de floculation, il se trouve inséré dans les floes et est ensuite extrait de l'eau avec eux.

5-2 Charbon actif en grain.

Lorsqu'il se présente sous forme de grains, le charbon est utilisé comme lit filtrant, fixe ou mobile traversé par l'eau à traiter, les impuretés se trouvent ainsi soumises à une extraction méthodique.

5-2-1 Procédé à lit mobile.

Dans une colonne à lit mobile; le liquide passe de bas en haut, au travers de la couche de charbon, tandis que le charbon se déplace périodiquement vers le bas.

De cette manière, on peut enlever fréquemment du bas de la colonne des petites quantités de charbon saturé, alors que l'on ajoute une quantité correspondante de charbon frais à la partie supérieure.

5-2-2 Procédés à colonnes multiples :

On distingue :

- Colonnes en parallèle (Fig)

chaque colonne travaille en courant descendant et le charbon y est remplacé dès saturation

- Colonnes en série (Fig)

Pour la déchloration, la déozone, l'adsorption des pesticides, l'amélioration du goût, et de l'odeur, on utilise les charbons granules dans des filtres avec une hauteur de couche de 1 à 3 m et une vitesse linéaire apparente de filtration de 10 à 30 m/h. La filtration se faisant de haut vers le bas.

Pour l'adsorption des autres matières organiques on utilise des hauteurs de couches de 1 à 2 m et vitesses de filtrations de 1 à 6 m/h (18)

6 -Comparaison des 2 types de charbon actif

6-1 -Charbon actif en poudre.

Avantages : - Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher (15) que le charbon actif en grain.

- Son surdosage est possible en cas de pointe de pollution.

- Son emploi ne nécessite qu'un investissement réduit quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation - decantation.

- Sa cinétique d'adsorption est rapide, la surface étant directement accessible.

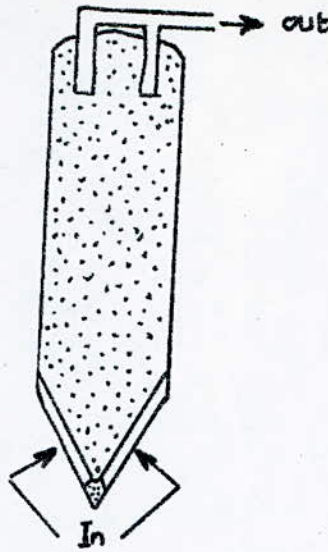
- Il favorise la decantation en alourdissant les floes.

Inconvénients : Il est impossible de régénérer le charbon actif

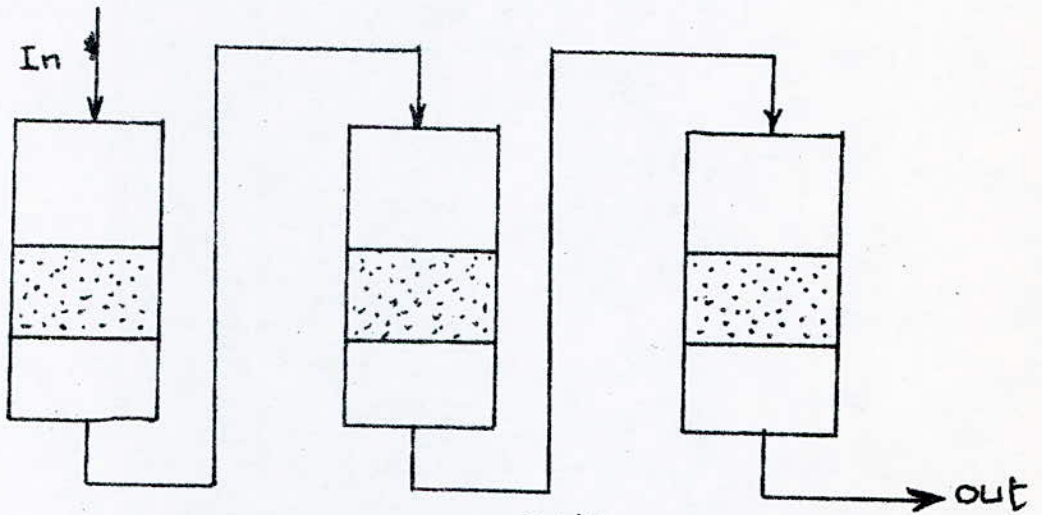
(15)

lorsqu'il est récupéré en mélange avec des boues d'hydroxydes. On est alors amené à travailler en " charbon actif perdu ". Lorsqu'il est utilisé seul (en l'absence de coagulant minéraux) On peut avoir recours à une des techniques de régénération en lits fluidisés, qui conduisent toutefois à des pertes très élevées.

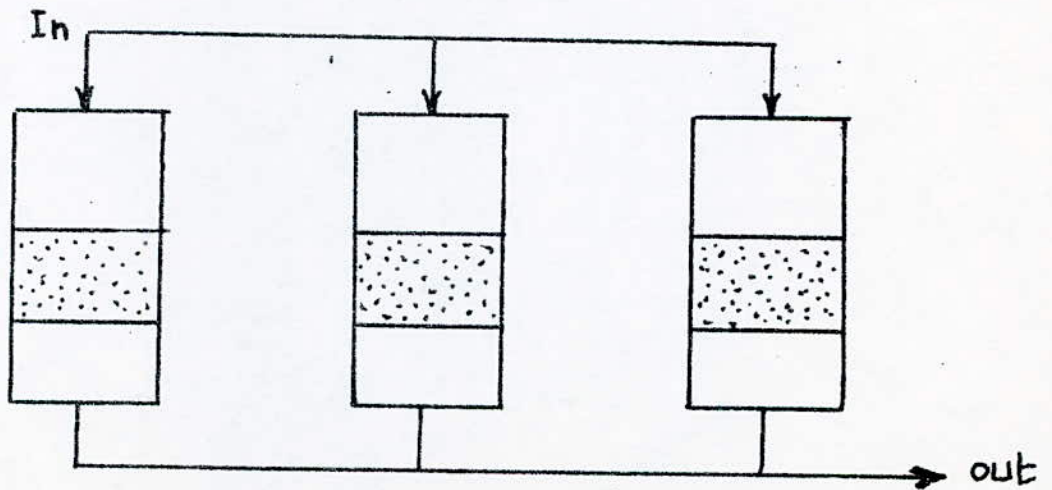
- Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sous addition d'un excès de charbon actif.



- Lit mobile. (fig-7)



- Lits fixes en ^{serie} parallele. (fig-8)



- Lits fixes en ^{parallele} serie. (fig-9)

6-2 Charbon actif en grain

Avantages - Le charbon actif est regenerable, donc les dépenses
 (17) sont limitées au coût intrinseque de la regeneration
 et de la quantité de charbon actif que l'on doit intro-
 -duire pour completer les pertes.

Inconvenients - Certains polluants sont fixes en plus grandes
 (17) quantités que d'autres ; c'est ainsi que, par exemple
 les chlorophenols tres bien adsorbés auront tendance à
 se substituer aux detergents precedemment fixes et en
 fin de durée de vie. On a voir à la sortie plus de
 detergents qu'à l'entrée, la concentration en chloro-
 -phenols étant nulle, où donc le problème de selecti-
 -vité.

- Certains produits sont tres bien adsorbés mais à une
 vitesse extrêmement faible.

7 - Regeneration du charbon actif

Trois methodes ont été developpées pour la regeneration du charbon
 actif (15)

7-1 Regénération à la vapeur

Cette methode est limitée à la regeneration du charbon n'ayant
 fixe que quelques produits volatifs.

7-2 Regénération thermique.

Par pyrolyse et combustion des substances organiques adsorbées le
 chauffage vers 800°C sous atmosphere contrôlée évite d'enflammer le charbon
 c'est la methode la plus employée.

7-3 Regénération chimique:

Le charbon actif est activé par du solutions liquides composées de
 solvants, soude ou potasse, composés intéressants lorsqu'on veut recuperer le
 produit adsorbé par le charbon.

8 - Conclusion

Le charbon actif se voit de grandes applications dans le traitement des eaux.

L'utilisation du charbon actif en grain ou en poudre est fonction du but proposé.

Le charbon actif en grain peut être employé :

- En traitement secondaire dans le cas de pollutions très particulières, s'agissant d'un effluent particulièrement toxique ou non biodégradable.

- En traitement tertiaire après une unité biologique, de charbon éliminé les produits non biodégradables, (17)

Le charbon actif peut être aussi utilisé comme support de lit bactérien, car il présente par rapport aux autres supports utilisés la faculté de stocker des pointes de pollution et des toxiques, facilitant ainsi le fonctionnement régulier du système.

Quant au charbon actif en poudre, il est utilisé dans le traitement des eaux résiduaires très fortement concentrées, en recyclage, bains électrolyte, etc ...

Le charbon actif peut avoir aussi d'autres rôles comme

- favoriser la déferisation, la demanganisation

- fixation des métaux lourds

- fixation des matières en suspension en tant que matériau filtrant

- décompose les oxydants, contribue à la déozonation et à la déchloration par son action catalytique selon la réaction :



* LA BENTONITE *1 - Généralités

Vu l'importance des réserves d'argile des gisements de **Maghnia** et de **Mostaganen**, on a jugé intéressant d'étudier l'élimination des colorants par une adsorption sur ces terres naturelles.

Il existe plusieurs variétés d'argile suivant les conditions de formation et de composition chimique de celle-ci.

Le nom de bentonite dérive du nom du fort Benton dans le Wyoming (I.S.A.) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile.

Très importante alors, par ses propriétés physico-chimiques, son exploitation peu onéreuse, la bentonite voit son emploi s'étendre au fil des années. Elle est utilisée comme terre decolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le Génie Civil, dans la fabrication du savon, dans l'industrie des produits cosmétiques et pharmaceutiques (20)

2 - Origine

L'argile provient de l'altération in-situ des Tuffs (roches légères poreuses) volcaniques sous l'action des phénomènes hydrothermaux liés aux gaz résiduels du processus magmatique soit des gisements sédimentaires (13)

3 - Propriétés

La bentonite est une roche tendre, friable très onctueuse au toucher. Sa teinte est blanche grise légèrement teintée de jaune?

Elle est douée d'un pouvoir gonflant considérable 5 à 30 fois par rapport à son volume initial. Ses propriétés colloïdales la distinguent des autres types d'argile. D'après Girard 1 cm³ de bentonite, sèche après dispersion dans l'eau donnerait $6 \cdot 10^{10}$ particules ayant une surface de 250 m² (20) les particules colloïdales étant les particules de dimension de 0,5 à 500 nm.

4 - Composition chimique.

Le composant minéralogique principal des bentonites est la Montmorillonite. Ces bentonites diffèrent alors les unes des autres par leurs teneurs dissimilaires en impuretés formées de Fer, Calcium, Magnésium, Sodium, potassium ... sous forme feldspath, gypse, carbonate de calcium, biotite, magnétite, ...

Ces impuretes peuvent être presentes en grande quantité.

On parle alors de bentonite Na, bentonite Ca, ...

Parmi les propriétés chimiques les plus importantes de la bentonite, on cite l'affinité adsorptionnelle envers les liquides polaires, cette propriété depend dans une large mesure de la forme de liaison de l'eau avec la bentonite.

Actuellement en se basant sur les fréquences d'adsorption du rayonnement Infra-rouge qui sont plus ou moins décalées selon le mode de liaison des molécules d'eau, on distingue cinq types de localisations d'eau (20)

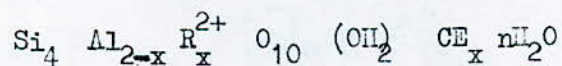
- L'eau d'interposition retenu par simple entrainement mécanique, on peut l'extraire par chauffage à 100°C, par le vide, ou par exposition dans une atmosphère desséchante sur P_2O_5 ; $CaCl_2$

- L'eau d'adsorption ou eau liée retenue par des ions du réseau cristallin, cette eau ne participe pas à la structure de la molécule.

- L'eau zeolithique elle est liée à des composés cristallins qui présentent des lacunes de dimensions suffisantes pour loger des molécules d'eau

- L'eau de cristallisation : elle constitue l'eau des hydrates stoechiométriques. Elle participe à la structure du cristal, son élimination détruit le cristal sans destruction de la molécule constituant le corps

- L'eau de constitution : En fait il s'agit non pas de molécules d'eau mais des groupements (OH) intégrés dans la structure cristalline et participant à la composition chimique du composé la formule brute de la Montmorillonite est :



CE étant le cation échangeable : Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}

R^{2+} : Correspond à Mg^{2+} ou autres ions divalents Fe^{2+} , M_n^{2+}

5 - Porosité:

Comme sous les adsorbants, les argiles sont des substances de grande porosité VT Bekov et NI zelevski (20) dans leur étude sur la porosité des adsorbants naturels limiteront conventionnellement les rayons des différents pores de la façon suivante

- Micropores 20 Å
- Mesopores 20 - 1000 Å
- Macropores 1000 Å

On distinguera alors :

- Structure monodispersée I : généralement avec des micropores, les mesopores n'existent presque pas.
- Structure nanodispersée II : en général avec des mesopores les macropores se font très rares.
- Structure bidispersée : constituée de micropores et mesopores.

6- Structure

La Montmorillonite, constituant principal de la bentonite est un minéral argileux caractérisé par des feuillets complexes à trois couches séparés par des molécules d'eau.

Jusqu'à présent la structure exacte de la Montmorillonite n'est pas très bien connue, plusieurs hypothèses ont été émises.

Selon Stevens la Montmorillonite est un minéral argileux dioctédrique, deux ou trois de ses sites octaédriques sont occupés par Al^{3+} ou autre métal trivalent.

Edelmann et Favejède ont proposé un modèle constitué par la couche octaédrique de Al, Fe, Mg, Ni (présente dans tous les minéraux argileux) entre deux couches d'acide silicique hydraté (feuillelet silice - oxygène). Fig ()

Le feuillelet silice - oxygène est constitué de tétraèdre SiO_4 dont une partie aurait une pointe c'est à dire un groupement hydroxyle dirigé vers l'extérieur.

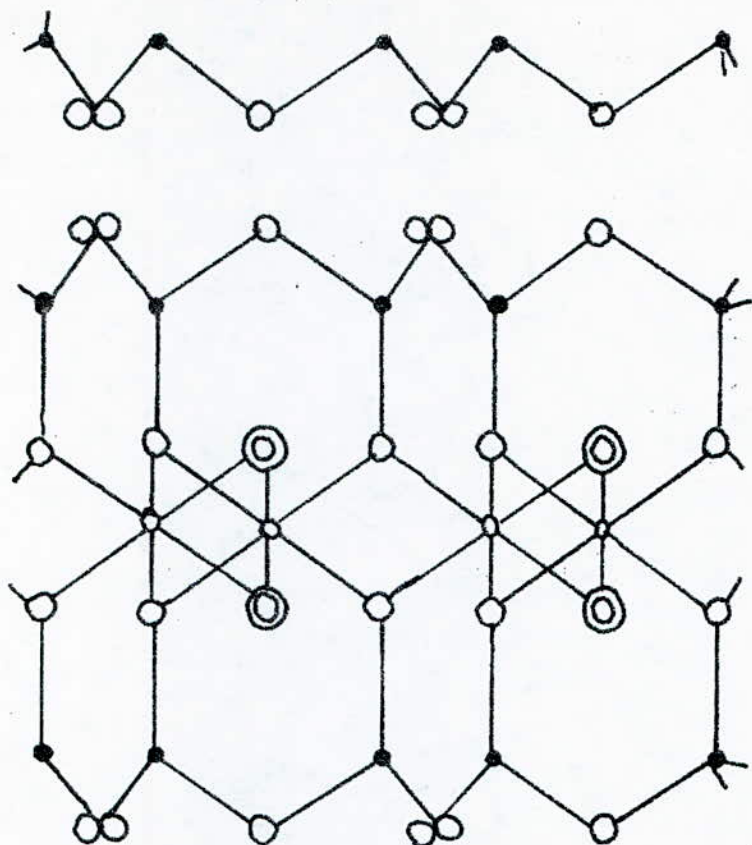
7- Activation des Bentonites

À l'état brut les Bentonites présentent en général peu d'intérêt. Pour améliorer leur capacité adsorptionnelle, on leur fait subir un traitement chimique ou thermique.

7-1 Activation thermique :

Les températures d'activation thermique se situent entre 100°C et 600°C, la température optimale sera déterminée expérimentalement.

À 250°C l'élimination de l'eau d'adsorption est presque complète, l'eau de constitution, elle est libérée entre 470 et 760°C.

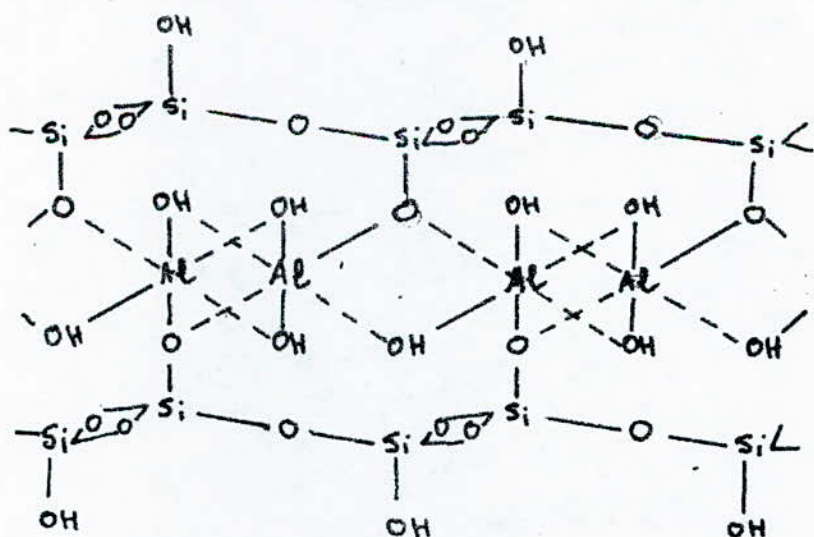


Legende :

- : Si
- : Al³⁺
- : O²⁻
- ⊙ : OH⁻

- Schema structural de La Montmorillonite

D'apres Hoffman, Endell et Wilms. Fig-10



- Structure de la montmorillonite

D'apres Edelman et Favejee. Fig.11

Certains auteurs pensent que le changement du pouvoir d'adsorption du Bentonites activées thermiquement est dû à la libération des surfaces actives occupées par l'eau d'adsorption. D'autres pensent que l'amélioration de la capacité d'adsorption est le résultat de la formation des acides argileux sur la surface des mailles Montmorillonitiques (19)

7-2 Activation chimique

Cette activation se fait par attaque acide. Celle-ci provoque une croissance du volume monomoléculaire interne, entraînant une augmentation de micropores. Cependant ces micropores se détruisent à forte concentration d'acide (19)

8- L'adsorption par la Bentonite

Les argiles Montmorillonitiques sont réputées être de bonnes terres décolorantes, après activation.

Les travaux menés par Naudet et ses collaborateurs (20) montrent qu'en pratique, la décoloration des huiles est le résultat d'un ensemble de phénomènes au cours desquels l'adsorption physique se superpose à la chimisorption et à des réactions secondaires d'origine thermique.

La bentonite peut être utilisée comme un tamis moléculaires par l'intermédiaire de ses pores, ceux-ci permettent d'échanger ou d'adsorber certaines cations ou molécules organiques à l'exclusion des cations ou molécules de dimensions supérieures à celles du tamis.

PARTIE
EXPERIMENTALE

I - METHODE MESURE

Les mesures des concentrations du colorant ont été faites à partir d'un spectrophotometre Beckman.

Celui-ci permet d'enregistrer les courbes $W = f$ donnant les variations de la longueur d'onde en fonction de la densité optique $D = f(\lambda)$

Ces courbes présentent une ou plusieurs bandes d'absorption généralement caractérisées par la position et l'intensité de leur maximum.

À partir de la longueur d'onde maximum, on déduit une courbe d'étalonnage $C = f(D_{\lambda_{max}})$. C étant la concentration du produit à analyser.

Le principe de fonctionnement de cet appareil est basé sur la loi de Lambert - Beer :

$$\frac{dI}{I} = -K \, dl \, I$$

Avec : I : Intensité de la lumière

dl : Épaisseur de la substance absorbante homogène

K : Constante caractérisant la substance de la longueur d'onde de la radiation

L'intégration de l'équation I donne

$$\log \frac{I_0}{I} = K l \quad \text{II}$$

Comme le spectre d'absorption dans la visible ou l'ultra-violet se prend habituellement dans un solvant non absorbant, le facteur K sera fonction alors de la concentration de la substance

$$K = \epsilon \, C$$

ϵ : étant une constante inhérente à la substance, appelé coefficient d'extinction moléculaire ou absorption molaire.

L'équation II devient

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l = D$$

Spectre d'absorption du colorant

Pour avoir le spectre d'absorption du colorant, on a considéré une concentration de 20 ng/l de celui-ci (Voir Fig)

Le maximum d'absorption est observé pour une longueur d'onde :

$$\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}$$

Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est obtenue en étudiant les variations de la densité optique, en fonction de la concentration du colorant.

La longueur d'onde étant fixée à 535 nm.

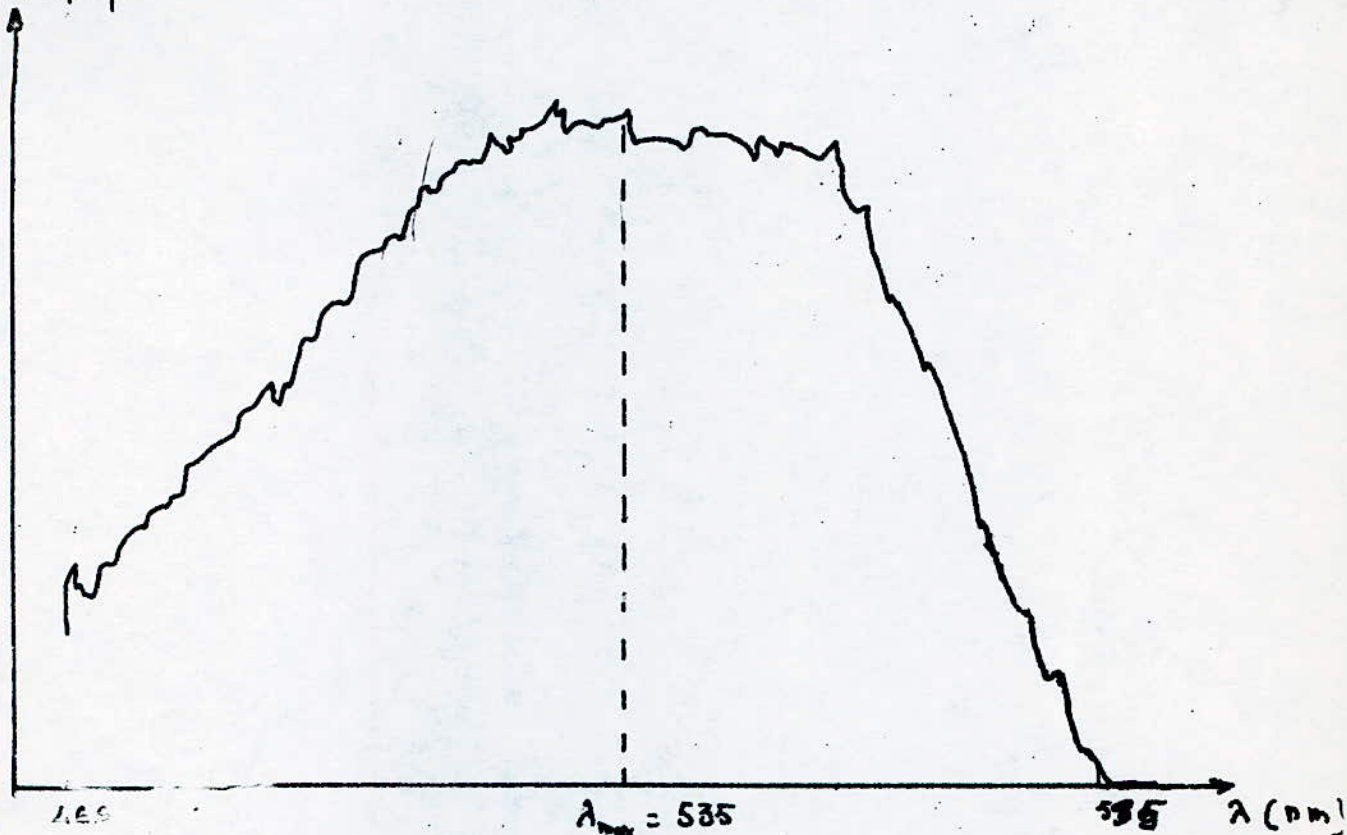
Pour les solutions de colorant, aux différentes concentrations considérées, les densités optiques mesurées, sont données par le tableau suivant :

C ng/l	D _{λ_{\max}}
0	0
10	0,174
20	0,336
30	0,485
40	0,670
50	0,820

Le tracé de la courbe $D_{\lambda_{\max}} = f(c)$ nous indique que la densité optique varie linéairement avec la concentration du colorant.

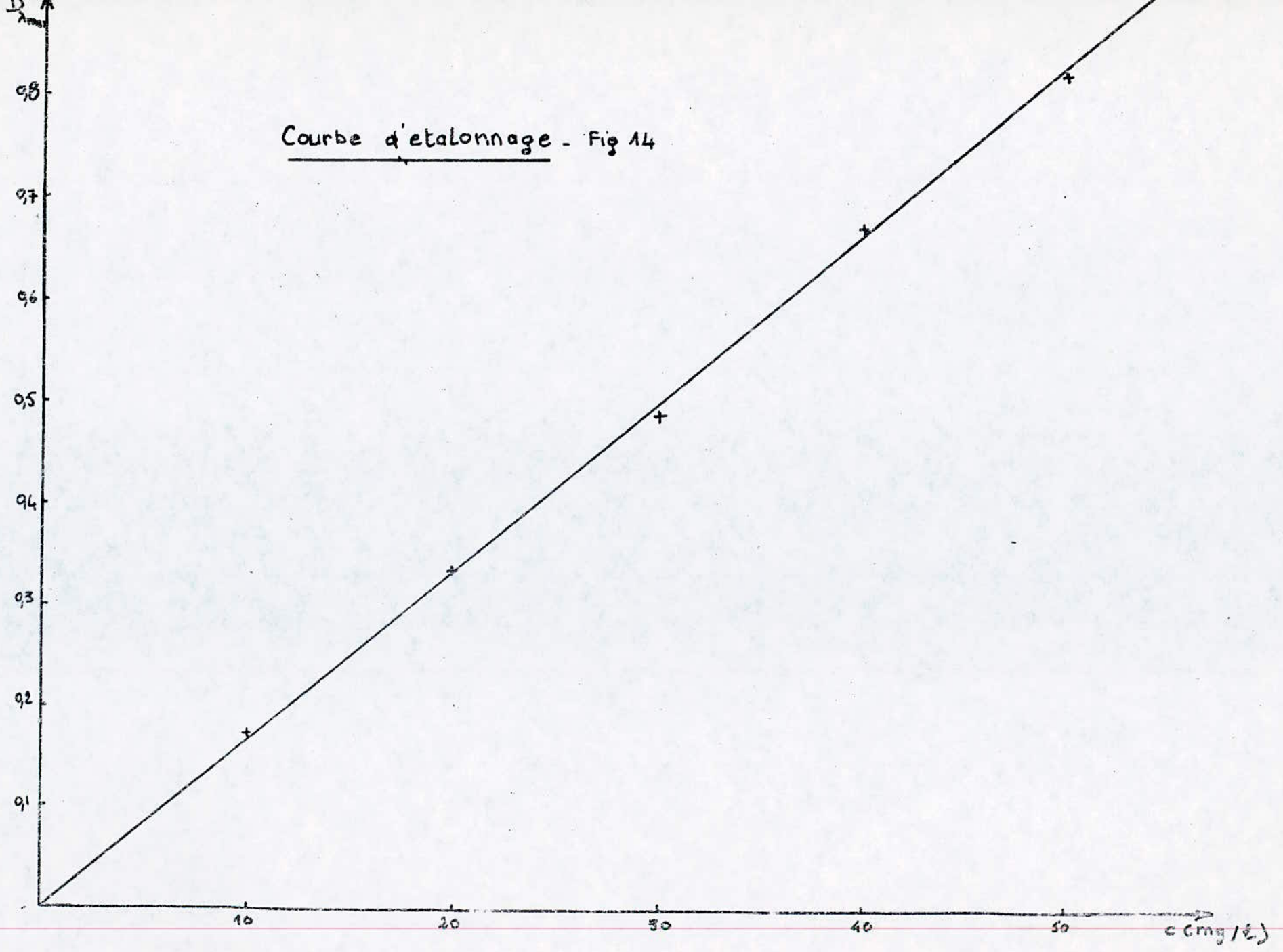
Pour la suite de cette étude, cette dernière sera déterminée après lecture de la densité optique sur le spectrophotomètre, en se référant à la courbe d'étalonnage.

Densité optique.



- Spectre d'absorption du colorant . Fig - 13

Courbe d'etalonnage - Fig 14



II - ESSAI D'UN BAIN DE TEINTURE

Nous allons essayer de connaître la concentration de colorant restant après un bain de teinture sur coton.

La recette de teinture nous a été procurée par les ingénieurs chimistes de l'unité Sonitex de Bab Ezzouar.

Le mode opératoire a été le suivant :

Dans un erlenmeyer, un morceau de coton à teindre est trempé dans la solution de teinture, et mis au bain marie thermostaté à la température de 45°C.

Les conditions opératoires étant :

- Masse de tissu à teindre : 5 g
- Rapport de bain : $\frac{1}{20}$ g / cm³
- Masse de colorant utilisée : 1 % g/g
- NaCl : 5 g/l
- Na₂CO₃ : 20 g/l

Deux heures plus tard le rinçage de l'échantillon colore est effectué avec environ 1 l d'eau froide.

L'eau de rinçage, et la solution de teinture sont récupérées pour la mesure de la concentration du colorant restant.

La valeur trouvée est : $C = 38$ ng / l.

Pour cette étude, nous nous limiterons donc à de faibles concentrations de colorant variant de 10 ng/l à 60 ng / l

III - ADSORPTION DU COLORANT PAR LE

CHARBON ACTIF

1 - Préparation du charbon actif

Le charbon actif utilisé est au préalable bien lavé à l'eau distillée, ensuite mis à bouillir dans l'eau distillée pendant environ 3 h et enfin mis à sécher à l'étuve à 110° C pendant 18 heures.

Cette opération a alors pour but d'augmenter autant que possible la surface spécifique de ce charbon, en débarrassant ses pores de l'air et des impuretés qu'ils peuvent contenir.

2 - Détermination des caractéristiques de ce charbon

Le charbon actif utilisé est un charbon actif anglais granule. Ces grains sont de forme aplatie dont la dimension varie de 0,5 - 2 mm.

Quelques unes de ces caractéristiques ont été mesurées.

a/ Humidité :

Le charbon de masse M_0 est mis à l'étuve, à 105°C, à sécher jusqu'à poids constant M_1 .

L'humidité est donnée par la relation :

$$h = \frac{M_0 - M_1}{M_1}$$

Pour l'échantillon considéré $h = 13,69 \%$

b/ Porosité :

La porosité est définie comme étant le rapport du volume du vide sur le volume total.

Pour la mesure de la porosité, on a utilisé une éprouvette graduée de 5 ml.

Elle est remplie de charbon actif jusqu'à un volume de 2ml, soit alors une masse t telle n_1

On ajoute du méthane, qui a le propriété de bien mouiller la surface du charbon, jusqu'à un volume de 3 ml, soit alors la masse n_2

La porosité, est déterminée selon la formule

$$\epsilon = \frac{V_v}{V} = \frac{n_2 - n_1}{\rho_m V}$$

$$\text{Si } n_2 = 18,75 \text{ g}$$

$$n_1 = 16,55 \text{ g}$$

$$V_{\text{exes}} = 3 - 2 = 1 \text{ cm}^3$$

$$V_T = 3 \text{ cm}^3$$

$$\rho_m = 0,96 \text{ g/cm}^3$$

La porosité de ce charbon actif est de $\epsilon = 0,43$

c - Masse Volumique

Masse volumique réelle

Un picnomètre de 25 ml a été utilisé pour la mesure de la masse volumique réelle.

Une masse connue de charbon actif est mise dans le picnomètre le restant du volume est par le méthane.

La connaissance de: la masse totale M

la tare n_t

la masse de charbon utilise n

masse volumique du méthane

permet de déduire la masse volumique réelle du charbon par

la formule

$$\rho_r = \frac{n}{V} = \frac{n}{25 - \frac{M-n-n_t}{\rho_m}}$$

$$\rho_r = 4,34 \text{ g/cm}^3$$

Masse volumique apparente

On mesure le volume V' occupé par une masse n' de charbon actif dans une éprouvette graduée

$$\rho_a = \frac{m'}{V'}$$

La valeur trouvée est :

$$\rho_a = 0,4 \text{ g/cm}^3$$

Le volume total des pores V est déduit

$$V = \frac{1}{\rho_a} + \frac{1}{\rho_r}$$

$$V = 2,73 \text{ cm}^3 / \text{g}$$

d- Surface spécifique

3- Adsorption statique

En adsorption statique, la solution de colorant est mise en contact avec une certaine masse de charbon actif, dans un becher.

L'agitation de ce mélange permet de l'homogénéiser

a- Etude du Rapport colorant fixe / masse de charbon l'influence de la masse de charbon actif utilisée sur l'élimination du colorant considéré a été étudié.

Dans les conditions :

- Concentration de colorant : 34,5 mg/l
- Volume de solution : 100 ml
- Temperature : 20° C
- Temps de contact : 6^h 30 mn

La masse de charbon utilisée variant de 0,5 g à 7 g,

Les résultats obtenus sont portés par le tableau 1.

Discussion

Le rendement d'épuration augmente avec la masse de charbon utilisée. Ce qui est bien normal.

Cependant nous observons, que nous avons le maximum de fixation du colorant par unité de masse de charbon, pour une masse de celui-ci égale à 1 g, correspondant à une concentration voisine de 10 g/l.

Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la quantité de charbon implique l'augmentation du nombre de sites carbonés qui devient de beaucoup, supérieur au nombre des molécules du colorant (qui reste constant) d'où la diminution du rapport $\frac{\text{colorant fixe}}{\text{masse de charbon}}$;

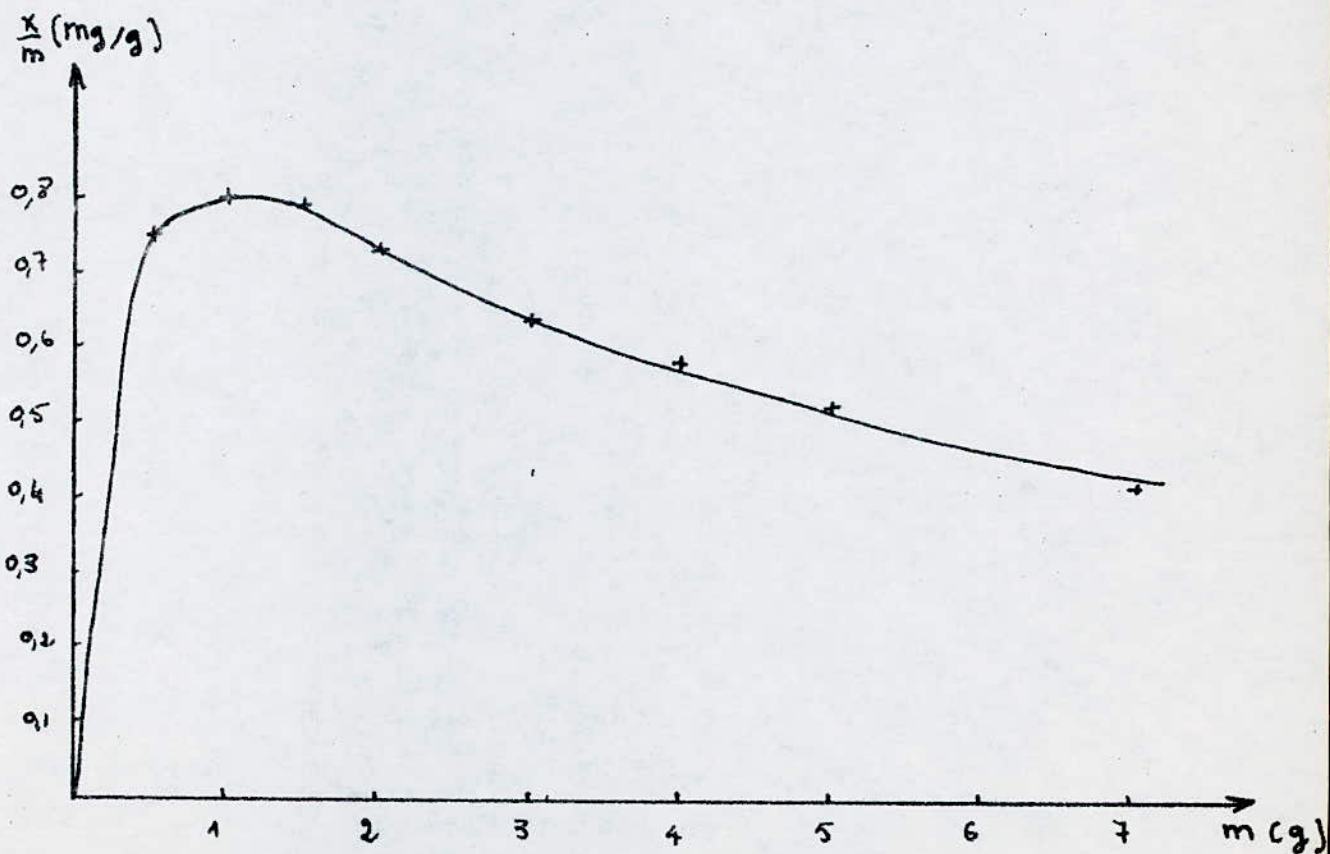
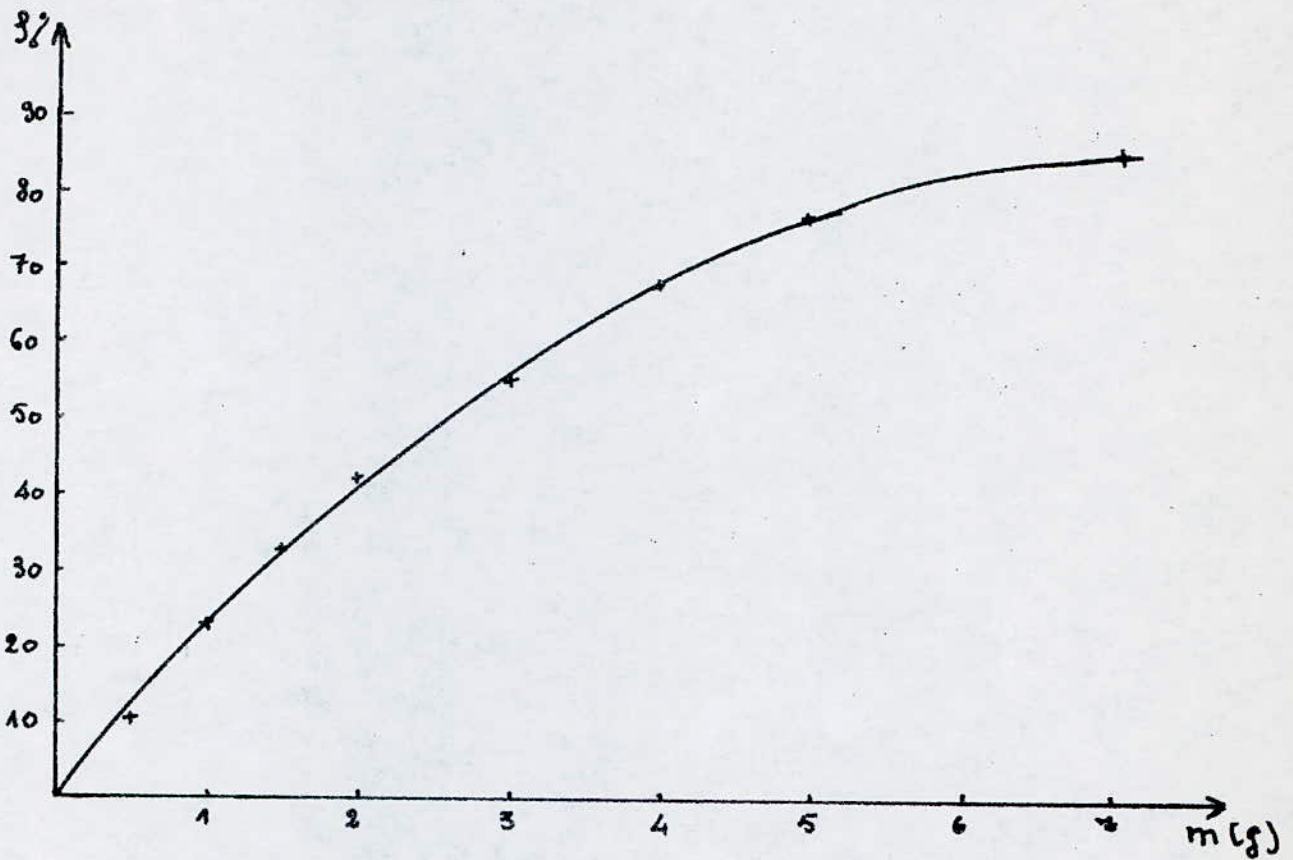
Influence de la masse de charbon sur l'élimination
du colorant:

$$C_i = 34,5 \text{ ng/l}$$

M(g)	C (ng/l)	(%)	$\frac{\sum x}{n}$ (ng/g)
0,5	30,75	10,9	0,75
1	26,50	23,2	0,8
1,5	23,10	33,0	0,76
2	19,75	42,7	0,74
3	15,25	55,8	0,64
4	11,00	68,1	0,59
5	7,80	77,4	0,53
7	5,10	85,2	0,42

Tableau I

Influence de la masse de charbon
sur l'adsorption du colorant - Fig 15



Cependant une très faible quantité de charbon entraîne la disponibilité d'un nombre inférieur de sites carbonés insuffisant pour la fixation d'une masse importante du colorant. D'où l'existence de l'optimum.
le temps de contact étant court

La concentration de 10 g/l de charbon actif a été considérée pour la suite de l'étude, pour mieux étudier la capacité d'adsorption de ce charbon.

b- Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption consiste à suivre l'évolution de ce phénomène dans le temps. Elle permet de voir comment est atteint l'équilibre d'adsorption, et par la suite de tracer l'isotherme d'adsorption.

Cette étude a été faite pour différentes concentrations de colorant

Pour les conditions opératoires suivantes :

- Volume de solutions : 100 ml
- Masse de charbon actif : 1 g
- Température : 15° C

Les résultats obtenus sont donnés par les tableaux 2,3,4,5 D'où les courbes représentant les cinétiques d'adsorption.

$$C = f(t) \text{ Fig 16, } \frac{X}{n} = f(t) \text{ -Fig 17}$$

Pour les faibles concentrations de colorant entre 10 ng / l et 30 ng/l l'étude de la cinétique d'adsorption a été faite pour une masse de charbon actif de 0,5 g

Les résultats sont indiqués par les tableaux 6,7,8.

Discussion :

Une première remarque est que le charbon actif adsorbe très lentement le colorant. L'équilibre d'adsorption n'est atteint qu'au bout d'une vingtaine de jours.

Ceci est certainement dû au fait que le colorant considéré est constitué de grosses molécules. Et la vitesse d'adsorption d'une molécule ou ion *est d'autant plus faible que ceux-ci* sont de grandes dimensions.

- Dans les tableaux 9 et 10, sont mentionnés les rendements d'épuration correspondant aux différentes concentrations considérées.

Ji letique d'adsorption

$C_i = 27 \text{ ng/l}$

41

Temps (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	15	17	19	21
C (ng/l)	27	18,5	14	10,50	3,50	7,50	6	5	4,25	4	2,5	2,3	1,50	1,10	1	0,50	0,50
$\frac{X}{L}$ (ng/g)	0	0,85	1,3	1,65	1,85	1,95	2,1	2,2	2,27	2,3	2,45	2,47	2,55	2,59	2,6	2,65	2,65

Tableau 2

$C_i = 39 \text{ ng/l}$

Temps (j)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	15	17	19	21
C (ng/l)	39	28	23	17,50	14,50	12,50	10,75	8,25	8	6,50	5,75	5,25	3,75	2,50	2	1,50	1,50
$\frac{X}{L}$ (ng/g)	0	1	1,6	2,15	2,45	2,65	2,82	3,07	3,1	3,25	3,32	3,37	3,52	3,65	3,7	3,75	3,75

Tableau 3

42
 $C_i = 48 \text{ ng/l}$

TABLEAU 4

Temps (j)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	15	17	19	21
Concentration de colorant restant ng/l	48	33	28,5	24,50	20,25	17,50	15	12,50	10,25	8,5	8	7	5,50	4,50	3,25	2,30	1,75
Colorant fixe ng/g	0	1,5	1,95	2,35	2,78	3,05	3,3	3,55	3,77	3,95	4	4,1	4,25	4,35	4,47	4,57	4,62

$C_i = 59,5 \text{ ng/l}$

TABLEAU 5

Temps (j)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	15	17	19	21
Concentration de colorant restant ng/l	59,5	40,50	32	26,50	23	19,75	16,75	12,25	12	10,50	9	7,5	6	5	3,50	9,75	2
Colorant fixe ng/g	0	1,9	2,75	3,3	3,65	3,97	4,27	4,72	4,75	4,9	5,05	5,2	5,35	5,45	5,6	5,67	5,75

43

$C_i = 8,5 \text{ ng/l}$

TABLEAU 6

Temps (j)	0	1	2	3	4	5	6	7	10	13	15	17	19
c (ng/l)	8,5	6,75	5,25	4,25	4	3	2,50	1,75	1,25	0,75	0,25	0,25	0,25
$\frac{x}{n}$ (ng/g)	0	0,35	0,65	0,85	0,9	1,1	1,2	1,35	1,45	1,55	1,65	1,65	1,65

$C_i = 21 \text{ ng/l}$

TABLEAU 7

Temps (j)	0	1	2	3	4	5	6	7	10	13	15	17	19	21
c (ng/l)	21	16,50	13,75	12,50	11,60	9,8	8,6	7,75	6	4,30	3,25	2,50	2	2
$\frac{x}{n}$ (ng/g)	0	0,9	1,45	1,7	1,88	2,24	2,48	2,65	3	3,34	3,55	3,7	3,8	3,8

$C_i = 27 \text{ ng/l}$

Temps (j)	0	1	2	3	4	5	6	7	10	13	15	17	19	21
C (ng/l)	27	22	18,25	17,25	16,10	14	12,50	11,6	8,6	6,50	5	3,75	3	3
$\frac{x}{F}$ (ng/g)	0	1	1,75	1,95	2,18	2,6	2,9	3,08	3,68	4,1	4,4	4,65	4,8	4,8

Tableau 6

Calcul des rendements d'épuration

n = 1 g

Ci (ng/l)	Ce (ng/l)	Xe (ng/g)	%
27	0,50	2,65	98,15
39	1,50	3,75	96,15
48	1,75	4,62	96,35
59,5	2,0	5,75	96,13

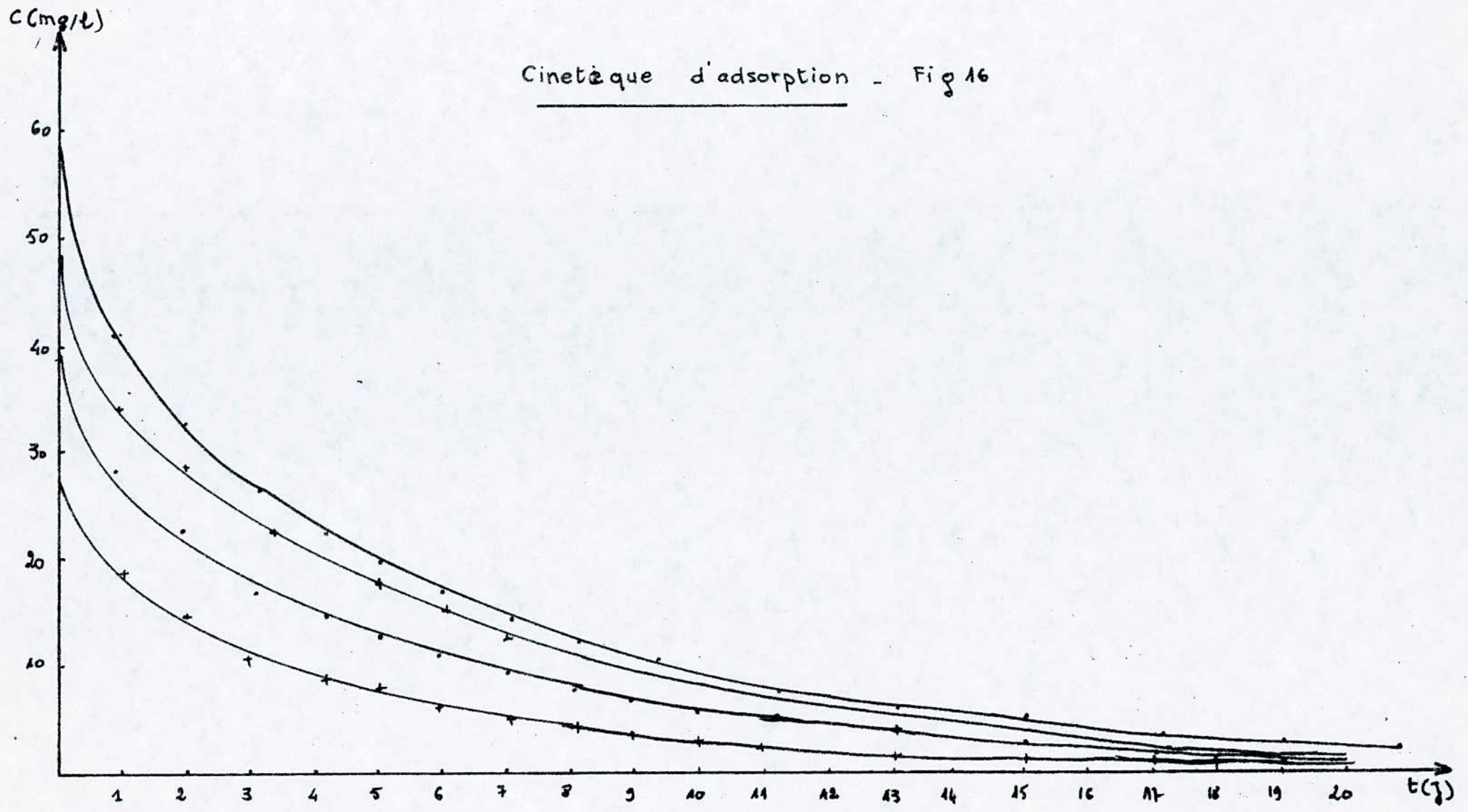
Tableau 9

n = 0,5 g

Ci (ng/l)	Ce (ng/l)	$\frac{X}{n}$ (ng/g)	%
8,5	0,25	1,65	98,1
21	2,0	3,8	90,47
27	3,0	4,8	88,88

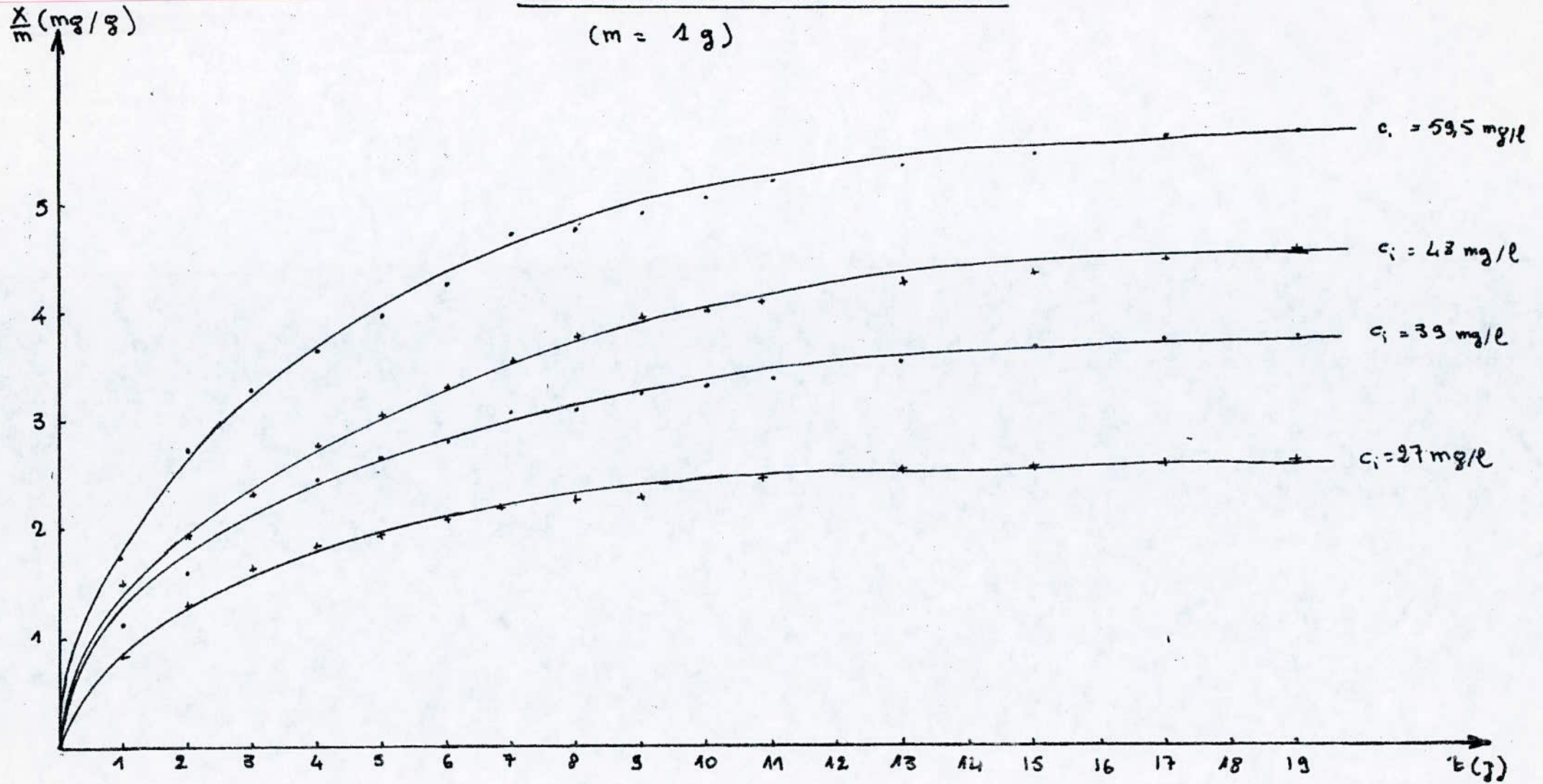
Tableau 10

Cinétique d'adsorption - Fig 16



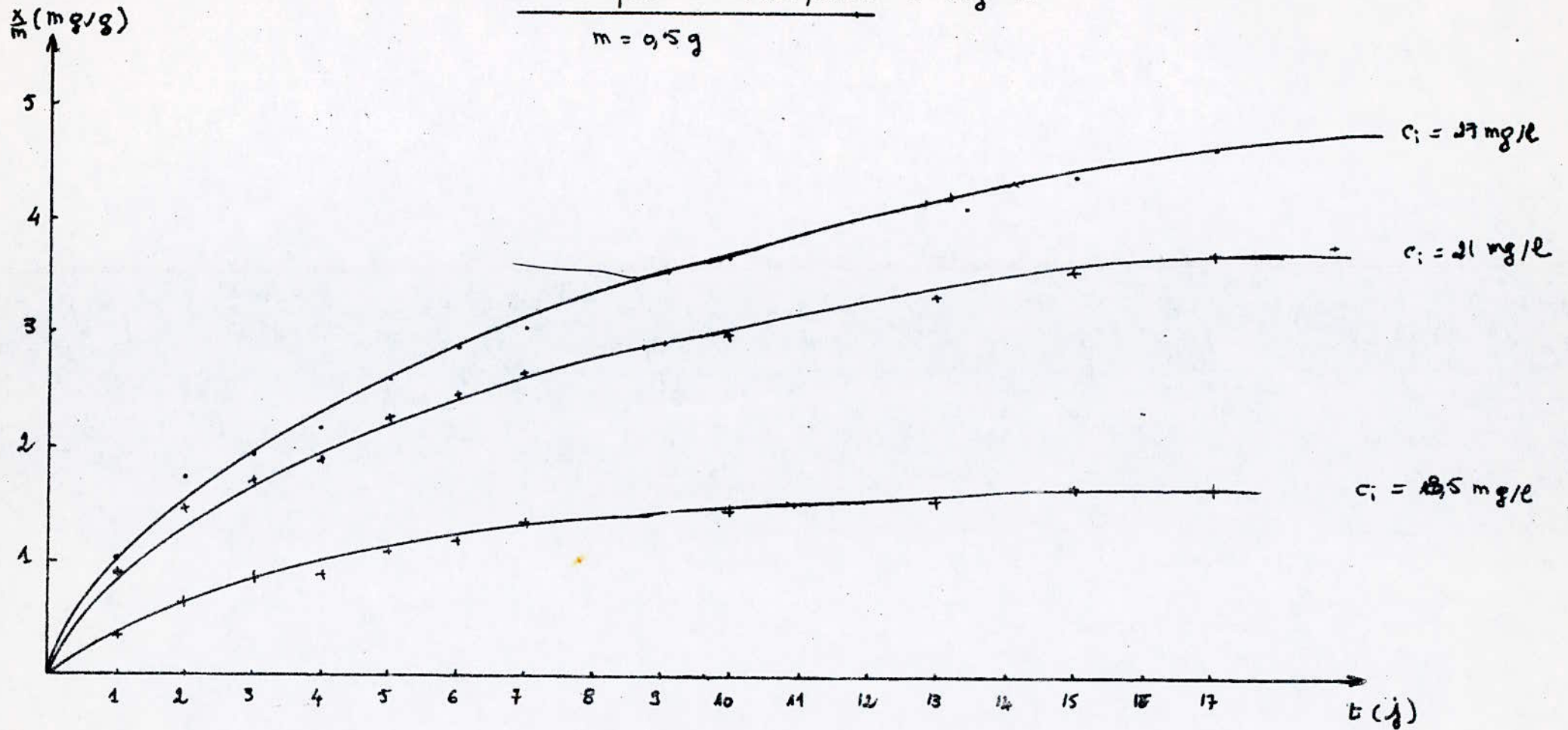
Cinétique d'adsorption - Fig 17

(m = 1 g)



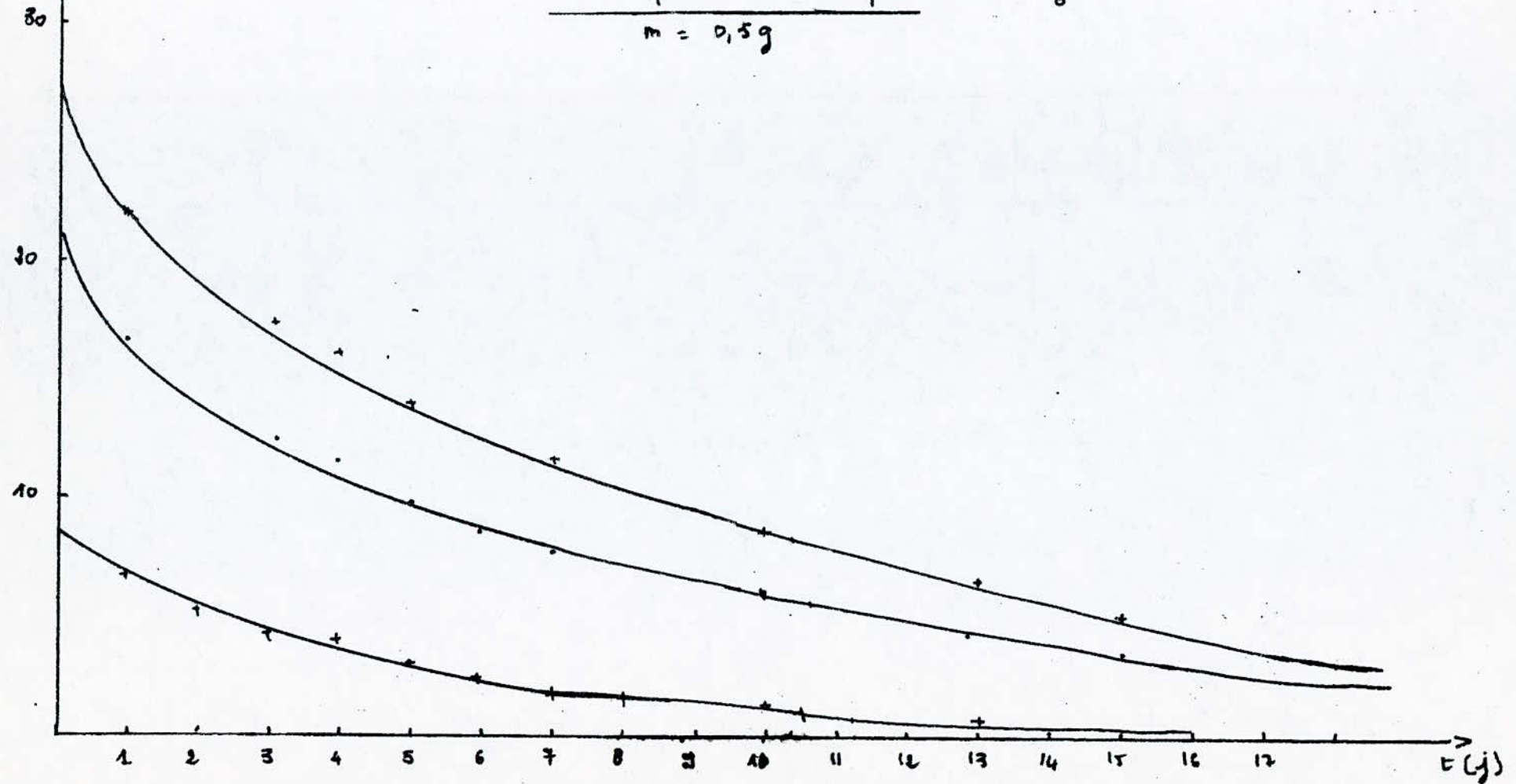
Cinétique d'adsorption - Fig 18

$m = 0,5g$



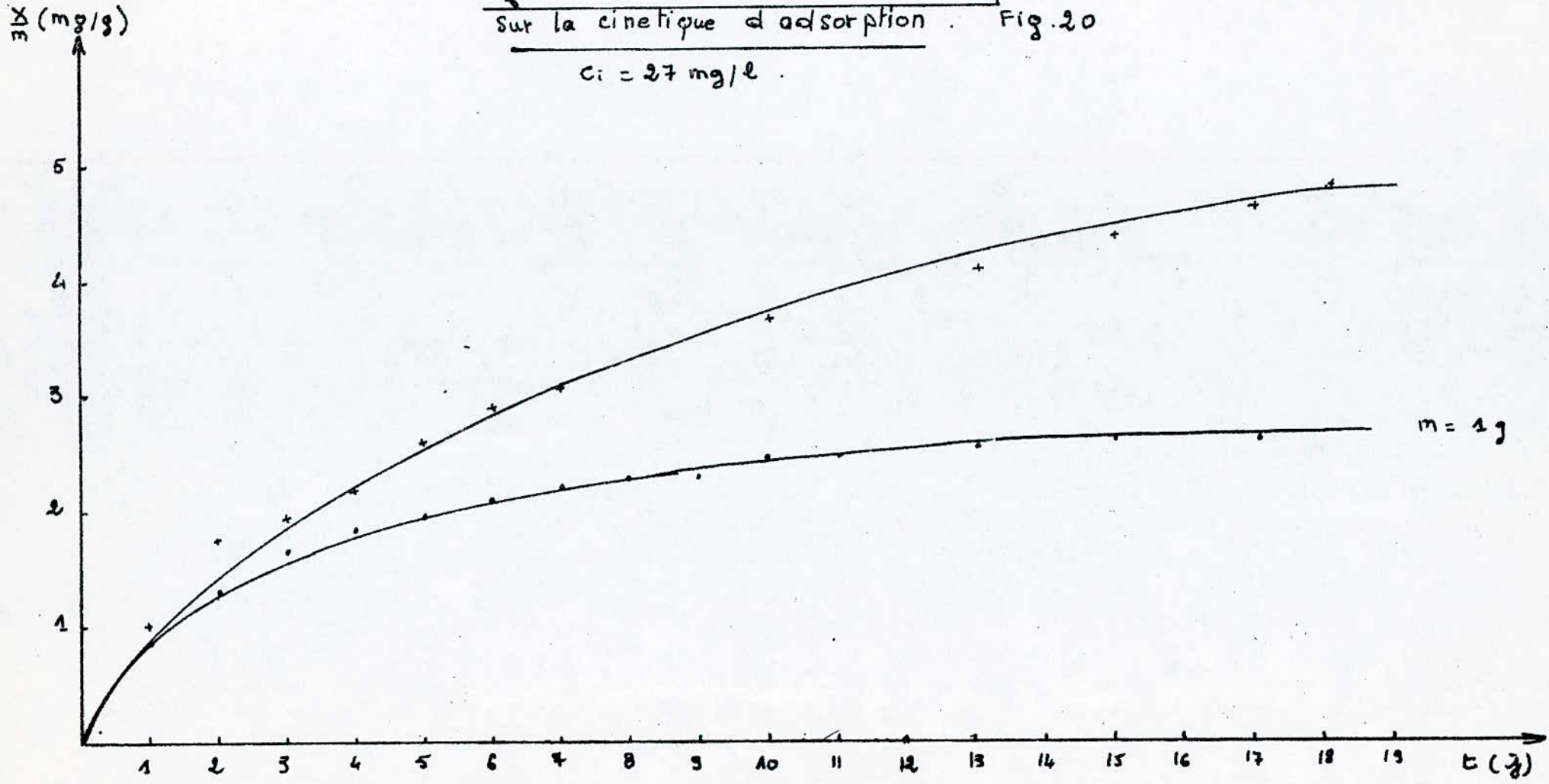
$C(\text{mg/l})$

Cinétique d'adsorption - Fig 19
 $m = 0,5\text{g}$



Influence de la masse de charbon actif
sur la cinétique d'adsorption. Fig. 20

$C_i = 27 \text{ mg/l}$



Pour une masse de charbon actif de 1 g ; il est de 96 % en moyenne.

Pour une masse de charbon de 0,5 g, le rendement est de 97 % Pour la concentration initiale de colorant de 8,5 ng/l

90,5 %	"	"	"	21	ng/l
88,8 %	"	"	"	27	ng/l

On peut voir l'influence de la masse de charbon sur le rendement d'epuration, pour la concentration de 27 ng/l.

Pour $n = 0,5$ g ; = 88,88 %
 n = 1 g ; = 98,15 %

- Toujours, pour la concentration de colorant de 27 ng/l, le traçe des cinetiques d'adsorption pour les deux masses de charbon actif considerées, sur une même feuille - Fig 20 nous montre nettement l'influence de la quantité de charbon utilise sur la cinetique.

L'équilibre est atteint plus rapidement pour la plus grande masse de charbon actif, c'est à dire 1 g, du fait de l'augmentation du nombre des sites actifs et de leur densite.

La vitesse est alors proportionnelle à cette densite des sites

- Applications des lois citées en théorie

Loi de Thomas:

En traçant les courbes donnant les variations de la masse de colorant fixe par units de masse de charbon et de temps

$$\frac{1}{C} \frac{d\left(\frac{X}{n}\right)}{dt}, \text{ en fonction de la masse de colorant fixe } \frac{X}{n},$$

on rémarque que seule la cinetique d'adsorption correspondant à la concentration de colorant $C_i = 59,5$ ng/l (la plus eleves) obcit à cette loi.

La courbe obtenu est une droite (- Fig 21 d'equation:

$$\frac{1}{C} \frac{d\left(\frac{X}{n}\right)}{dt} = k_f \left(C^* - \frac{X}{n}\right)$$

Par analogie, on obtient les valeurs suivantes

$$k_f = 0,18 \text{ J}^1$$

$$C^* = 7,94 \text{ ng/g}$$

et l'equation de la cinetique

$$\frac{1}{C} \frac{d\left(\frac{X}{n}\right)}{dt} = 0,18 \left(7,94 - \frac{X}{n} \right)$$

Application à la loi de Thomas

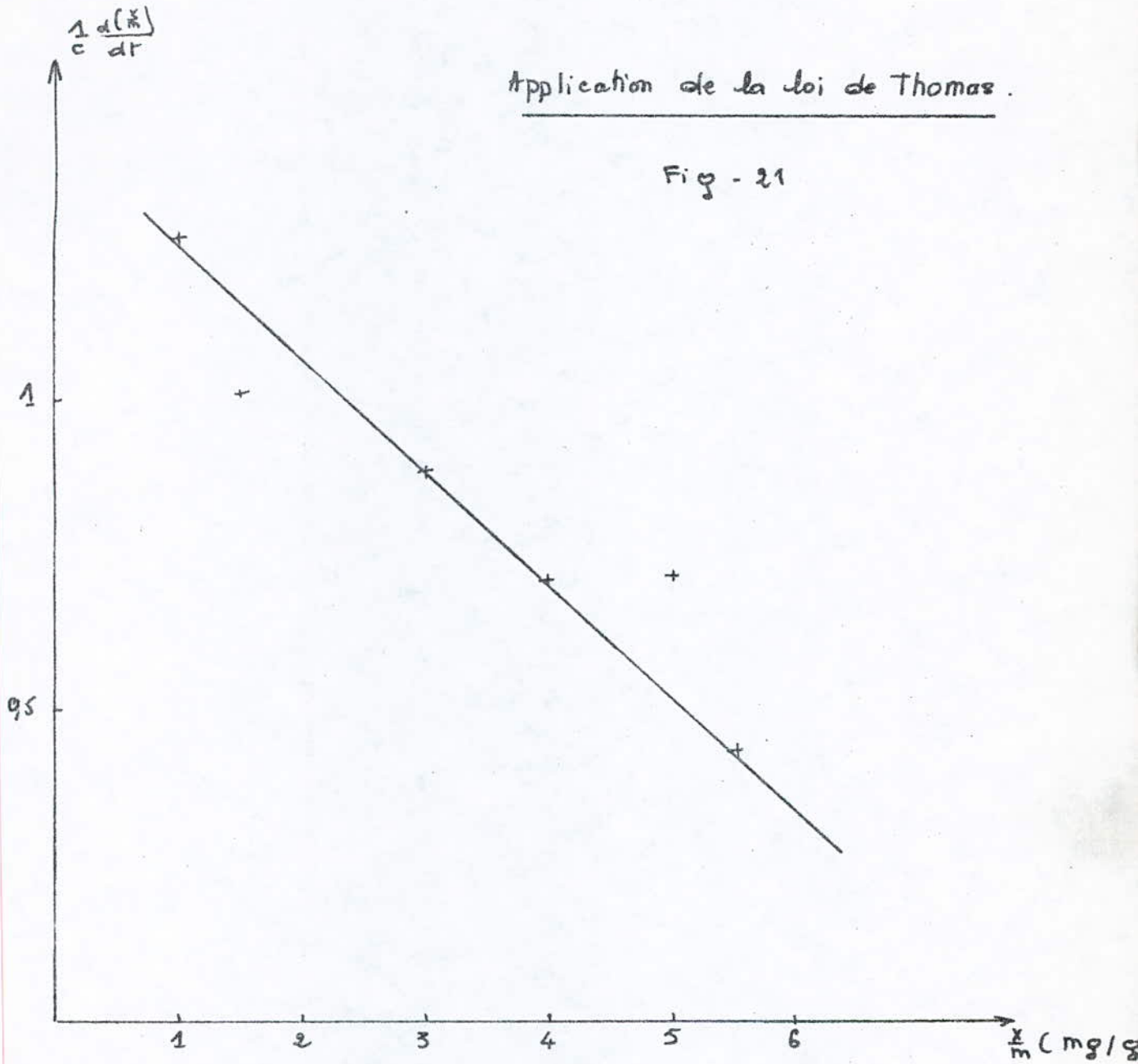
$$C_i = 59,5 \text{ ng/l}$$

c (ng/l)	$\frac{x}{n}$ (ng/g)	$\frac{d \left(\frac{x}{n} \right)}{d t}$	$\frac{1}{c} \frac{d \left(\frac{x}{n} \right)}{d t}$
19,5	1	0,062	1,26
39,5	2	0,04	1,01
29,5	3	0,026	0,89
19,5	4	0,014	0,71
9,5	5	0,007	0,72
4,5	5,5	0,002	0,44

Tableau 11

Application de la loi de Thomas.

Fig - 21



Remarque :

L'équation de Thomas nous donne la capacité ultime du charbon actif : elle est de 7,94 ng/l.

Cette valeur est bien supérieure à la valeur optimale de fixation du colorant sur le charbon qui est de 5,75 ng/l.

Loi de Weber

Le trace des variations de $(C - C_0)$ en fonctions de t , ne donne de courbe précise pour aucune des concentrations du colorant considérée.

c- Isotherme d'adsorption

Dans l'isotherme d'adsorption, on représente les variations de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant $(\frac{x}{n})$ en fonction de la concentration d'équilibre. Ces concentrations d'équilibre ayant été déterminées lors de l'étude de la cinétique d'adsorption.

Le trace de cette courbe Fig 22 nous montre approximativement une adsorption nonidéale dans la zone de concentration initiale de colorant inférieure à 28 ng/l. Au delà de celle-ci l'adsorption s'effectue sur des couches plurimoléculaires.

Equation de l'adsorption en monocouche :

Le trace des transformées des équations de Langmuir $(\frac{C_0}{\frac{x}{n}} = f(C_0))$ et de Freundlich $(\log \frac{x}{n} = f(\log C_0))$ a montré que l'adsorption

en monocouche suit plutôt la loi de Langmuir -Fig 23.

La courbe obtenue est une droite d'équation

$$\frac{C}{\frac{x}{n}} = 0,09 C + 0,11$$

comme analogie, on déduit les coefficients de l'équation de Langmuir

$$b = 0,82$$

$$X_m = 11,11 \text{ ng/g}$$

L'équation de Langmuir s'écrit donc :

$$\frac{x}{n} = \frac{9,11 C}{1 + 0,82 C}$$

Isotherme d'adsorption

C_e (ng/l)	0,50	1,50	1,75	2,0
$\frac{x}{m}$ (ng/g)	2,65	3,75	4,62	5,75

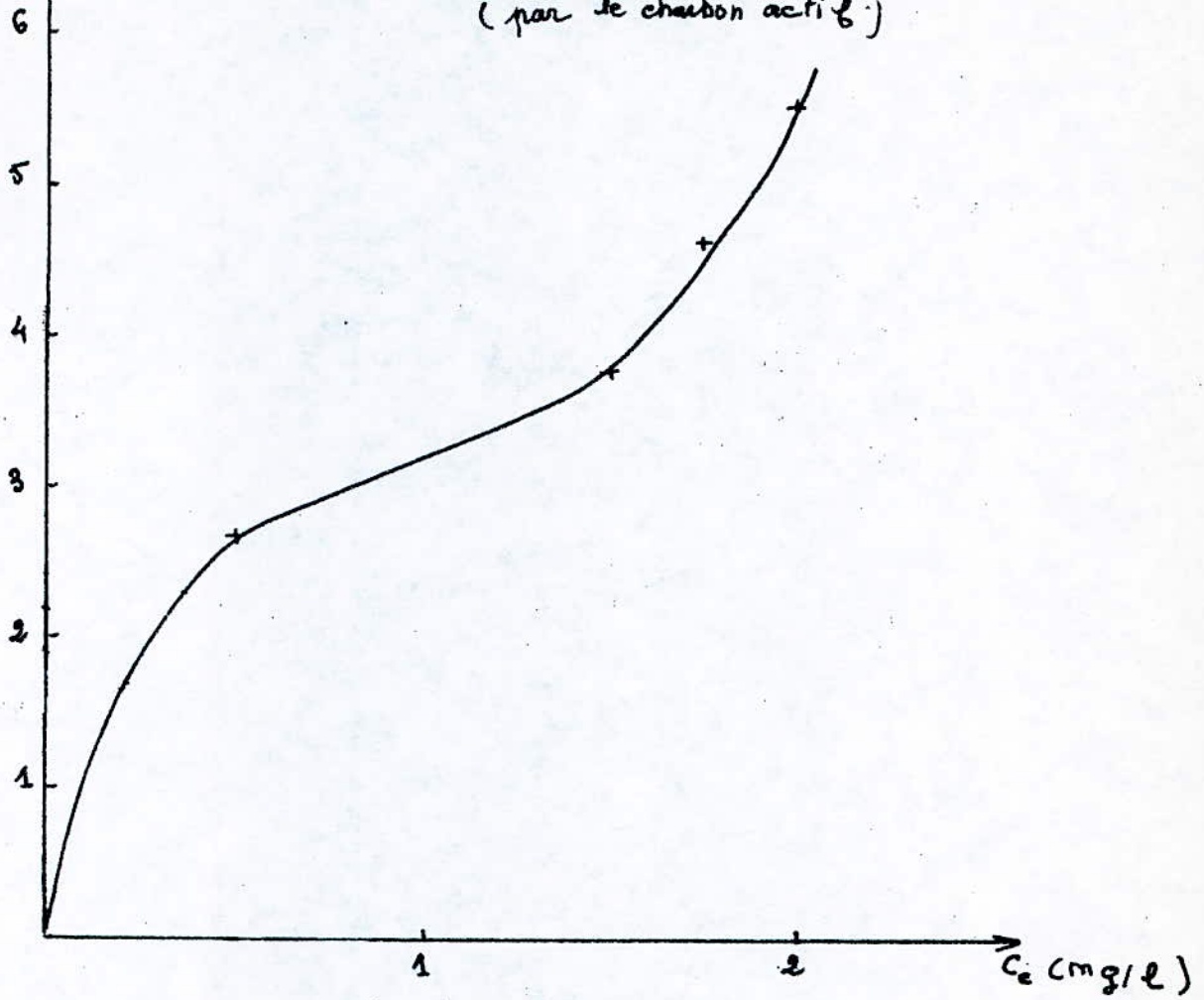
Tableau 12Transformée de Langmuir

C_e (ng/l)	$\frac{x}{m}$ (ng/g)	$\frac{C}{\frac{x}{m}}$
0,14	1	0,14
0,25	1,65	0,15
0,5	2,65	0,19
1	3,2	0,31

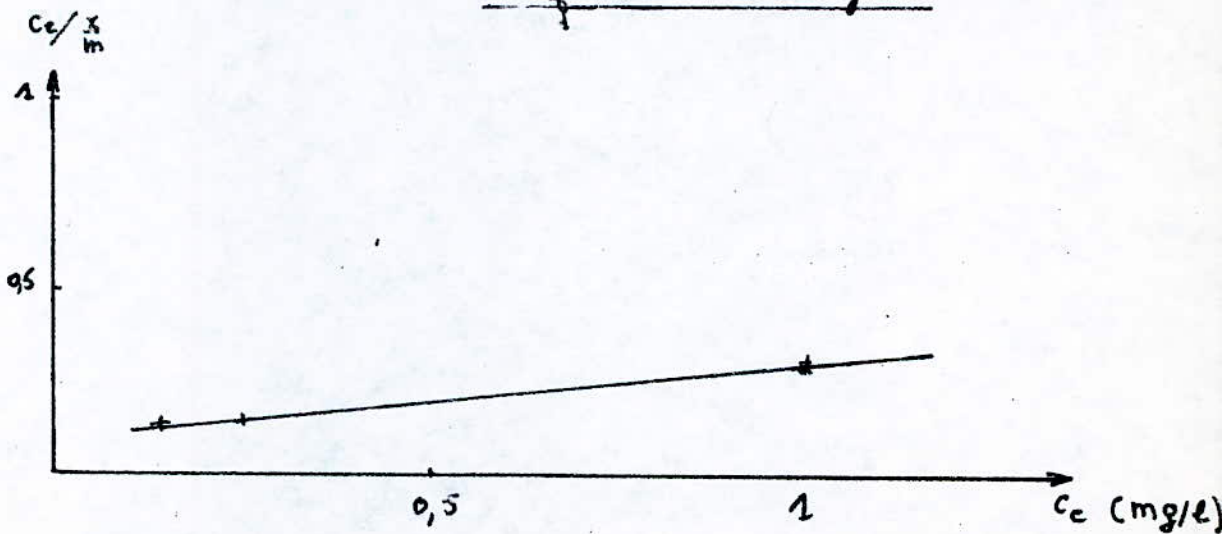
Tableau 13

$\frac{x}{m}$ (mg/g)

Isotherme d'adsorption - Fig 22
(par le charbon actif.)



Transformée de Langmuir



Notons bien que cette equation est tres approximative du fait que les points representant cette partie de la courbe ne sont pas nombreux (les points utilisés pour le trace de la transformée de Langmuir sont des points qui ont été prise directement sur l'isotherme d'adsorption).

d- Influence du pH

L'influence du pH, de la solution à traiter, sur l'adsorption du colorant considere par le charbon actif a été étudiée. Les eaux repetées par les industries n'ont pas forcement un pH = 7 (le pH est legerement superieur à 7 du fait de l'utilisation de Na_2CO_3 dont le pH = 8,4).

Pour cette etude, deux concentrations du colorant ont été considere. Les pH des solutions sont ajustes par des solutions de :

Hcl 0,25 N ; Na OH 0,1 N.

Dans les condition :

- Volume de solution : 100 ml
- Masse de charbon actif 1 g
- Temperature 16°C
- Temps de contact 4 jours

Les resultats obtenus sont resumes par les tableaux - 14 ; 15.

Discussion

Le pH du milieu, influe donc sur l'adsorption du colorant par la charbon actif.

En milieu Pasique le taux d'adsorption du colorant diminue du fait de la reaction des ions hydroxyles (OH^-) avec les sites actifs du charbon, ceux-ci deviennent charges negativement, comme le colorant (voir chapitre I). L'adsorption est donc perturbée.

Influence du pHa - $C_i = 21 \text{ ng/L}$

pH	4,1	4,3	6,4	8,5	11,2
C (ng/l)	6,4	5,25	5	5,6	7,0
$\frac{x}{n}$ (ng/g)	1,46	1,57	1,6	1,34	1,4
pH _{final}	7,3	7,3	7,6	7,4	7,9

Tableau 14b - $C_i = 54 \text{ ng/L}$.

pH	4,4	5,9	7,5	9,1	10,9
C (ng/l)	23,75	23,25	24,20	24,25	25
$\frac{x}{n}$ (ng/g)	3,05	3,07	2,98	2,97	2,9
pH _{final}	7,6	7,6	7,7	7,7	7,9

Tableau 15

Influence des chloruresa - $C_i = 61 \text{ ng/l}$.

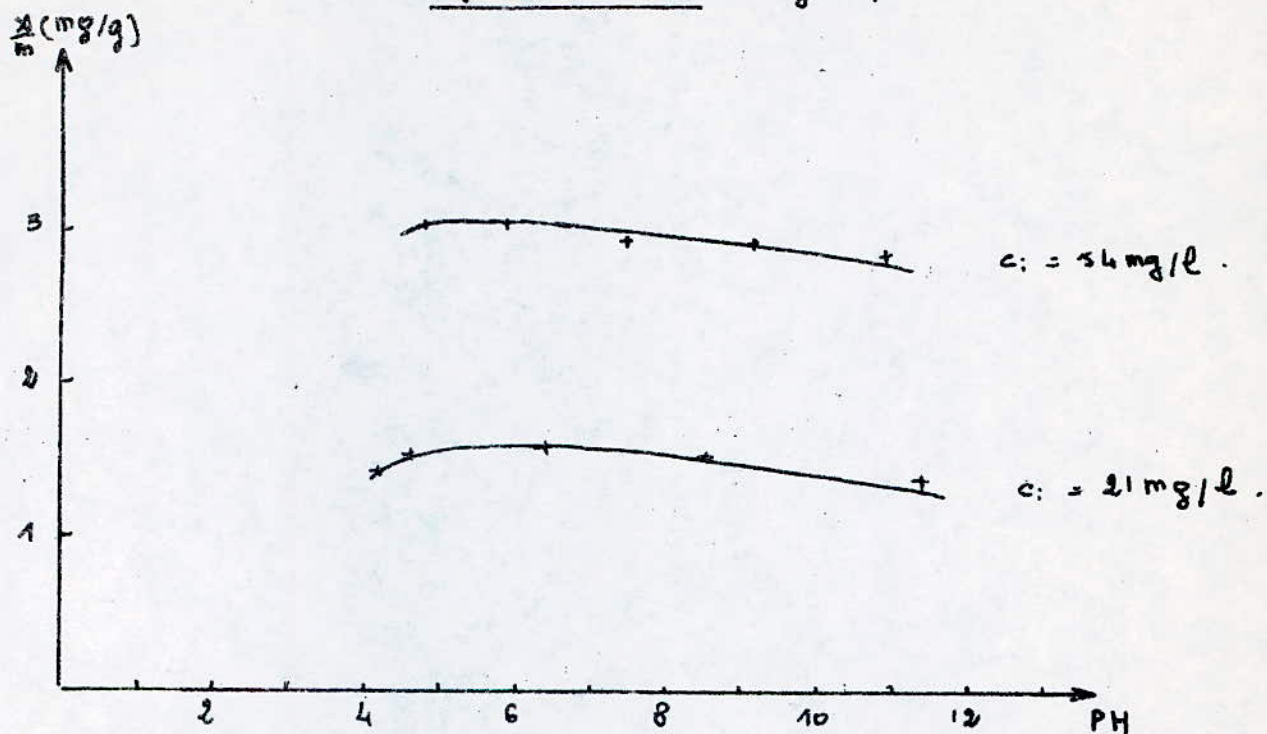
Na Cl (g/l)	0	2,5	5	10	20
c (ng/l)	26,75	23,50	20,50	17	37,25
$\frac{x}{n}$ (ng/g)	3,42	3,75	4,05	4,4	3,72

Tableau 16b - $C_i = 19 \text{ ng/l}$

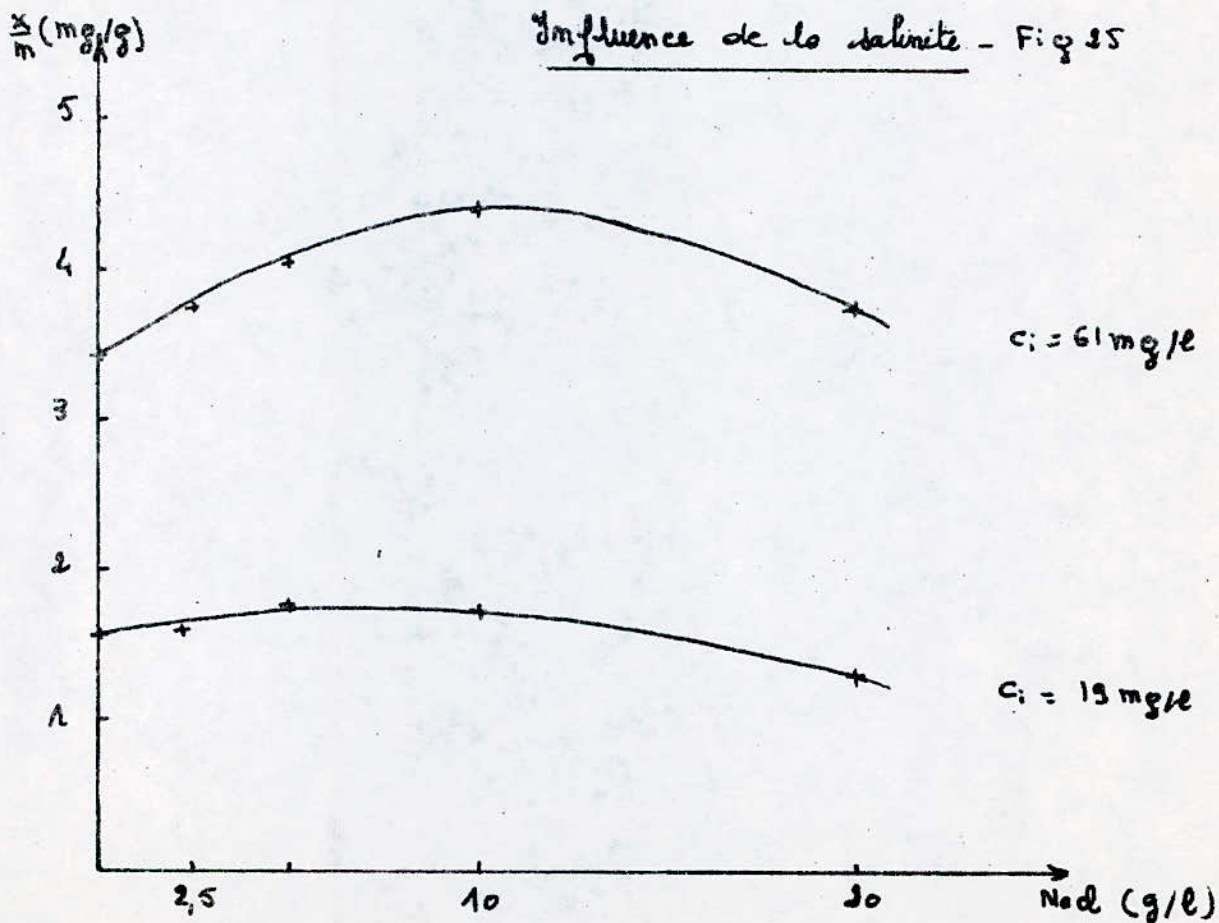
Na Cl (g/l)	0	2,5	5	10	20
c (ng/l)	3,25	3,40	1,25	2	6,10
$\frac{x}{n}$ (ng/g)	1,57	4,56	1,77	1,7	1,29

Tableau 17

Influence du PH - Fig 24



Influence de la salinité - Fig 25



- A un pH voisin de 6, l'adsorption du colorant est maximum.
- Mais un abaissement du pH, entraîne une diminution de la quantité de colorant fixe par unité de masse de charbon.

Ceci peut être expliqué de la façon suivante :

Le pH de fin de réaction étant de 7,3 nous laisse supposer que les ions (H^+) se trouvant en solution, ont été adsorbés par le charbon actif (vu leur petite dimension comparée à celle de la molécule de colorant) entraînant ainsi la diminution du nombre de sites carbonés.

D'où la difficulté de fixation du colorant dans le charbon actif.

e- Influence de la salinité

Un autre paramètre peut aussi intervenir dans l'adsorption du colorant par le charbon actif, et c'est la salinité de l'eau à traiter.

Car on sait que dans les industries textiles, la teinture du tissu se fait en présence de sel, généralement NaCl, qui va se retrouver dans les eaux de rejet.

Pour cette étude, du chlorure de sodium anhydre, à différentes concentrations, a été ajouté aux solutions de colorant, en contact avec le charbon actif.

Pour les conditions:

- Volume de solution	100 ml
- Masse de charbon	1 g
- Temps de contact	4 Jours
- Temperature	15° C

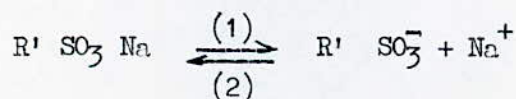
Les résultats obtenus sont résumés par les tableaux - 16 et 17.

La présence de NaCl faible concentration favorise l'adsorption du colorant par le charbon actif. La concentration de sel correspondant au maximum de fixation du colorant dans le charbon est de :

5 g/l	Pour $C_i = 19$ ng/l
10 g/l	Pour $C_i = 61$ ng/l

Ceci peut être expliqué par l'influence des ions Na^+ et Cl^- sur l'équilibre de la solution du colorant.

On a vu (chapitre I) que la dissociation du colorant dans l'eau pourrait se faire suivant la réaction :



La presence de NaCl, dans la solution de colorant, impliquant l'augmentation du nombre des ions Na^+ , fait deplacer l'equilibre de cette equation dans le sens (1). La solubilité du colorant est donc defavorisée.

D'où une augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

Cependant, une trop grande concentration de Na Cl, n'est pas très favorable pour l'adsorption du colorant par le charbon car alors, la presence des ions Na^+ ou Cl^- en grande quantité dans la solution de colorant peut rompre l'équilibre électrique ou statique de celle-ci.

Et un des équilibre dans la solution considerée, rend l'accès aux pores, difficile pour les molecules du colorant d'où une diminution de de la masse de colorant fixe.

f- Influence de la Temperature

L'influence de la temperature sur l'adsorption du colorant par le charbon actif a été étudié.

Pour cela les erlenmeyers contenant les solutions de colorant en contact avec le charbon actif ont été plongés dans un bain Thermostak permettant de garder une temperature constante

Pour les conditions operatoires :

- Volume de solution 100 ml
- Masse de charbon actif 1 g
- Temps de contact 6h 30 mn
- Concentration de colorant 37 ng/l.

Les resultats obtenus sont les suivant :

t (°C)	15	22	32	42	50
T (°K)	288	295	305	315	323
C (ng/l)	33,75	34	30,2	29	25,5
$\frac{x}{m}$ (ng/g)	0,325	0,33	0,68	0,8	1,15

Discussion

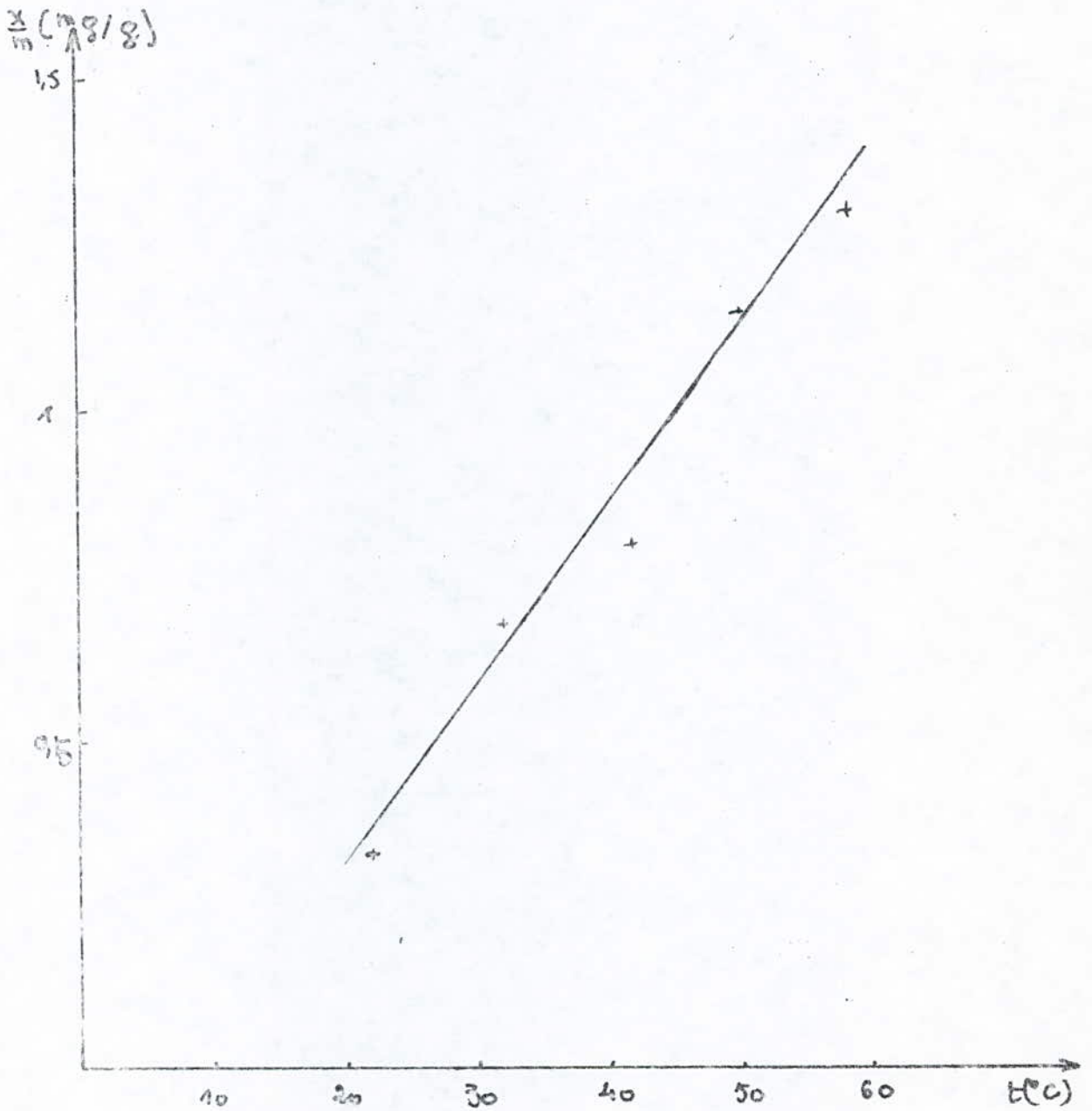
On voit que la température augmente la vitesse d'adsorption du colorant par le charbon actif. Cela est dû au fait que la diffusion de la molécule de colorant à l'intérieur des pores de l'absorbant est un processus endothermique.

On peut donc supposer que cette adsorption est du type chimisorption, favorisée à hautes températures.

Influence de la température.

Fig - 26

(lors de l'adsorption par le charbon actif)



2 - Dynamique d'adsorption

La deuxième partie de ce travail a consisté à examiner en dynamique l'élimination du colorant par le charbon actif.

Cette étude a été faite en tenant compte de trois paramètres

- Hauteur du lit de charbon actif
- Vitesse de passage de la solution de colorant
- Concentration d'entrée du colorant.

Le mode opératoire a été le suivant :

La colonne ayant servi à ce travail est une burette de diamètre $Q = 13$ mm, un petit robinet à son extrémité inférieure permet de régler le débit.

Après avoir fixé les paramètres ; débit, hauteur du lit, concentration de colorant, la solution de colorant percole à travers le lit de charbon actif, au cours du temps la concentration de colorant à la sortie de la burette, est mesurée.

a- Influence de la hauteur du lit

La concentration de colorant retenue est 40 mg/l et le débit à $g = 4$ ml/min, soit à une vitesse de passage de 0,02 cm/s, l'évolution de la concentration du colorant à la sortie de la colonne a été suivie Tableau 18

Discussion

On voit que la hauteur du lit a une grande influence sur la concentration de colorant à la sortie du lit.

Dans un tableau sont reportées les concentrations de sortie en fonction de la hauteur du lit, pour un temps de percolation de 6h.

b- Influence de vitesse de passage

La vitesse de passage de la solution du colorant influe aussi sur le fonctionnement du filtre de charbon actif, car elle détermine le temps de séjour du colorant dans le lit plus elle est faible, et plus le de contact entre le charbon et le colorant est grand, par conséquent, le colorant est mieux fixé.

Etant donné que le diamètre de la burette est petit, nous nous sommes limités qu'à de faibles débits ou vitesse de passage.

Les résultats obtenus sont portés par le Tableau 19

c- Influence de la concentration d'entrée du colorant

Trois concentrations différentes de colorant ont été considérées.

Le tableau 20, résume les résultats obtenus.

Le rendement est d'autant meilleur que la concentration est grande.

Influence de la hauteur du lit. $C_i = 40 \text{ ng/l}$; $V = 0,02 \text{ cm/s}$

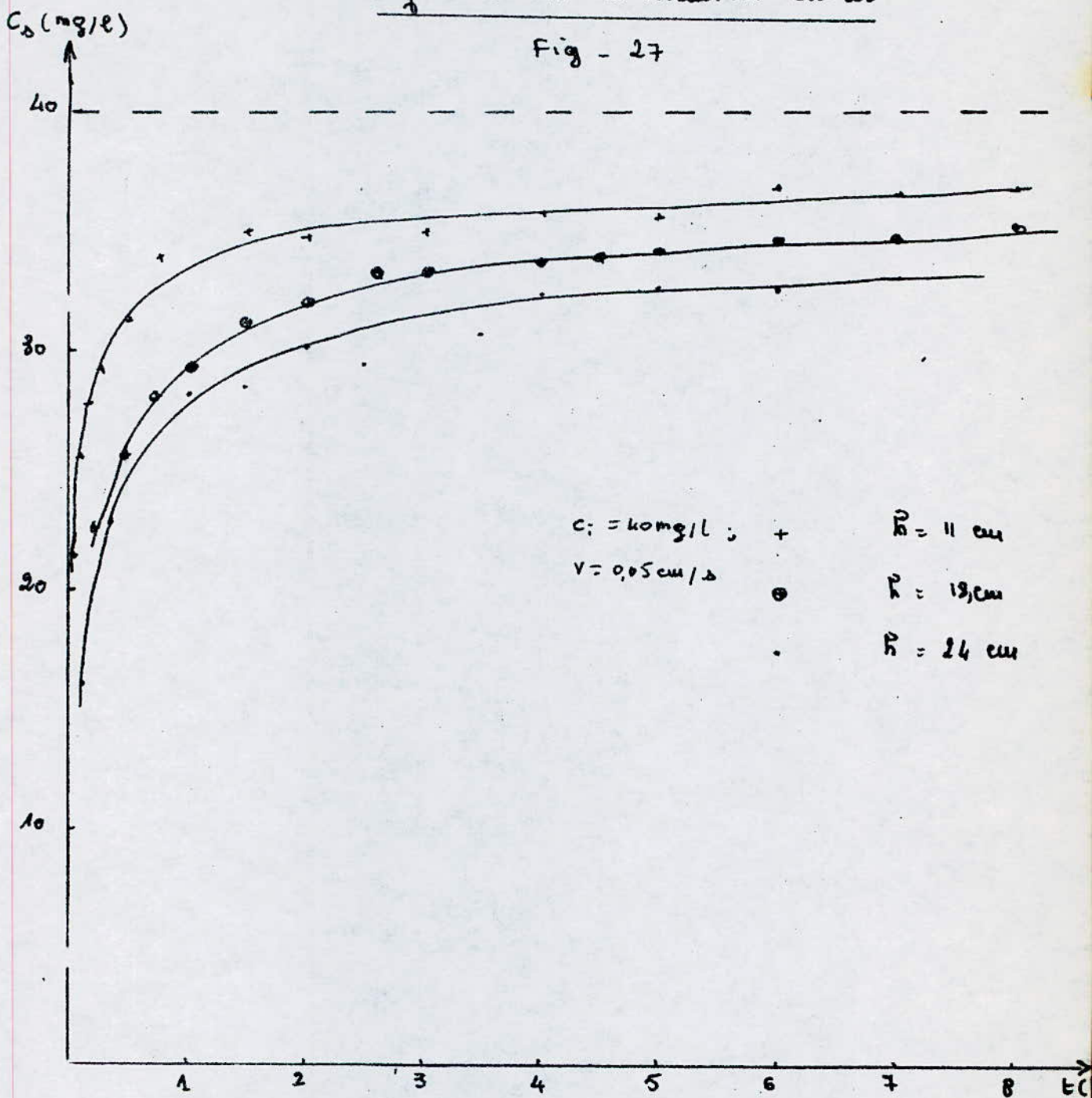
t (h)	$h_1 = 11 \text{ cm}$ $C_s = \text{ng/l}$	$h_2 = 18 \text{ cm}$ $C_s = \text{ng/l}$	$h_3 = 24 \text{ cm}$ $C_s = \text{ng/l}$
0,25	29,25	22,30	20
0,50	31,30	26	25
0,75	34	28	27
1	33,5	29,25	28,25
2	34,75	32	30,25
3	35	33,40	30,75
4	35,75	33,75	32,5
5	35,75	34,25	32,75
6	37	34,75	32,75
7	37	34,75	33,25

Tableau 18Temps de percolation : 6h

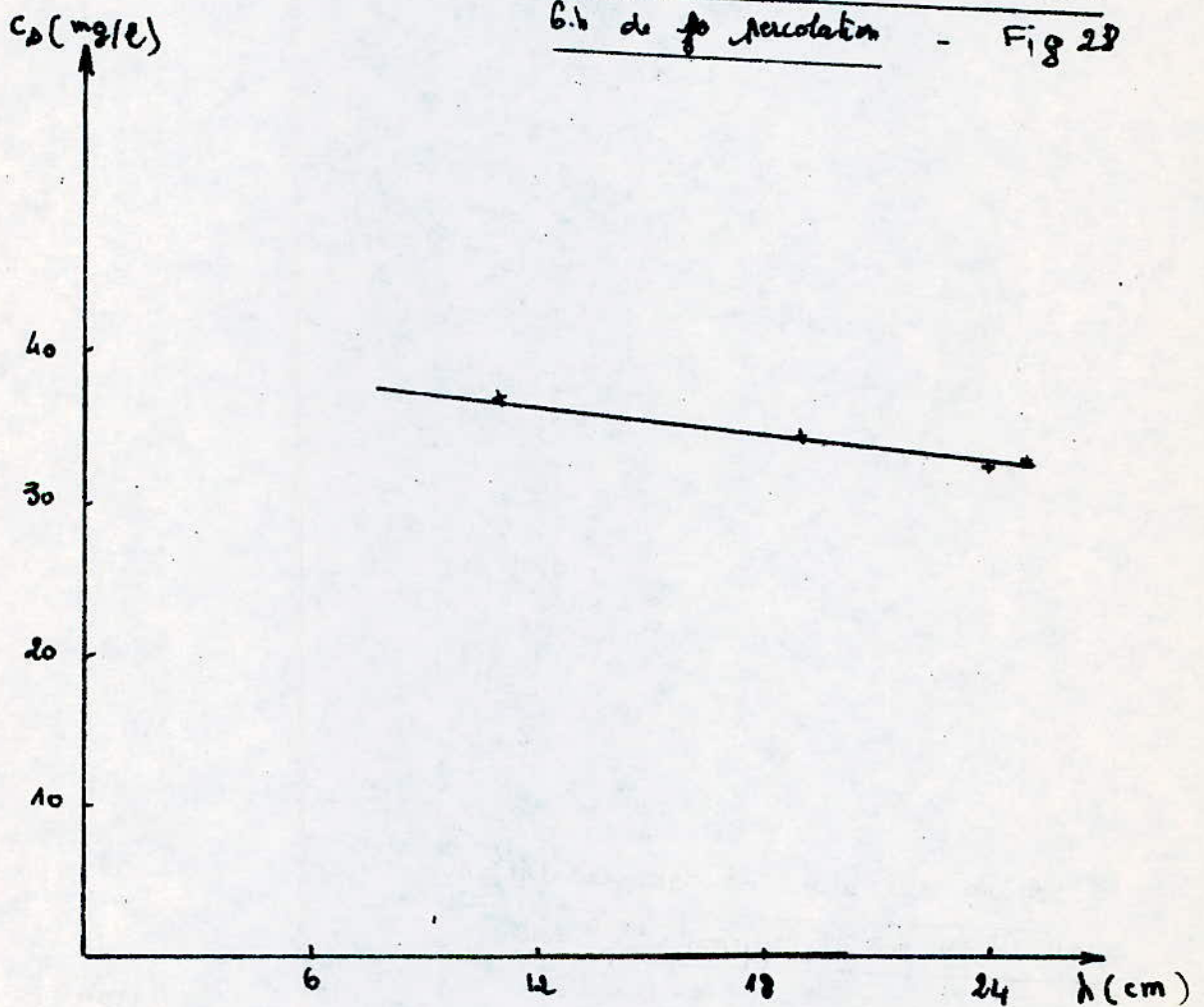
h (cm)	0	11	18	24
C_s (ng/l)	40	37	34,75	32,75

Influence de la hauteur du lit

Fig - 27



Influence de la hauteur du lit
sur la concentration de sortie apres
6 h de percolation - Fig 28



Influence du debit

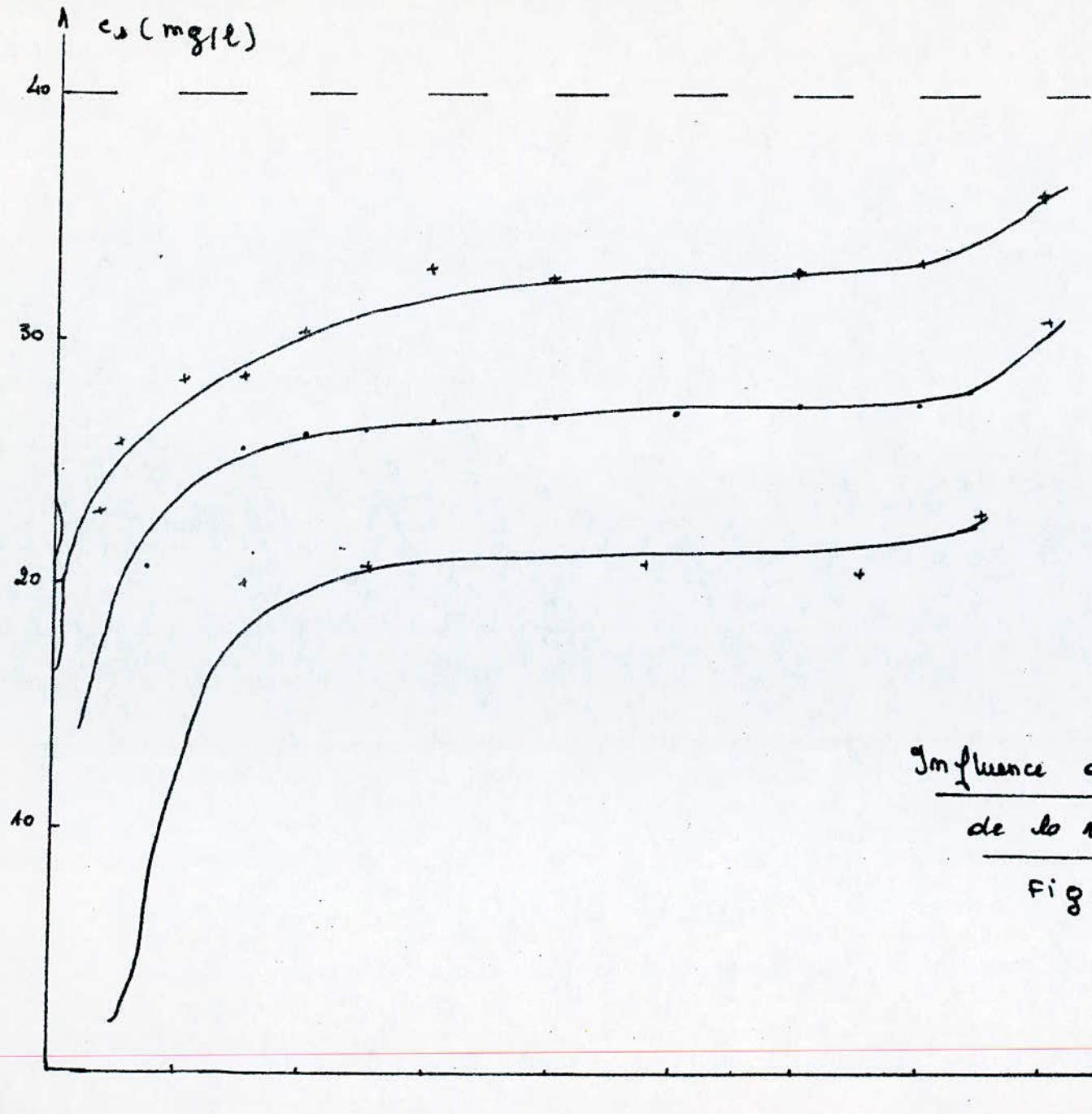
$C_i = 40 \text{ ng/l}$; $h = 24 \text{ cm}$

t (h)	$V_1 = 0,02 \text{ cm/s}$ $C_s \text{ (ng/l)}$	$V_2 = 0,03 \text{ cm/s}$ $C_s \text{ (ng/l)}$	$V_3 = 0,05 \text{ cm/s}$ $C_s \text{ (ng/l)}$
0,25	—	15	20
0,50	2,25	19,30	25
0,75	5	20,75	27
1	12,50	23,50	28,25
2	20	26,10	30,25
3	20,50	26,30	30,75
4	21	26,75	32,50
5	21,25	27	32,75
6	21,25	27,25	32,75
7	21,50	27,50	33,25
8	23	31	36

Tableau 19

Temps de fonctionnement : 6h

Q (nl/min)	1,25	2,1	4,1
$t_s = \frac{V}{Q}$ (min)	24,96	14,85	7,61
C_s (ng/l)	21,25	27,50	33,25
Efficacité	48,17	32,92	18,90



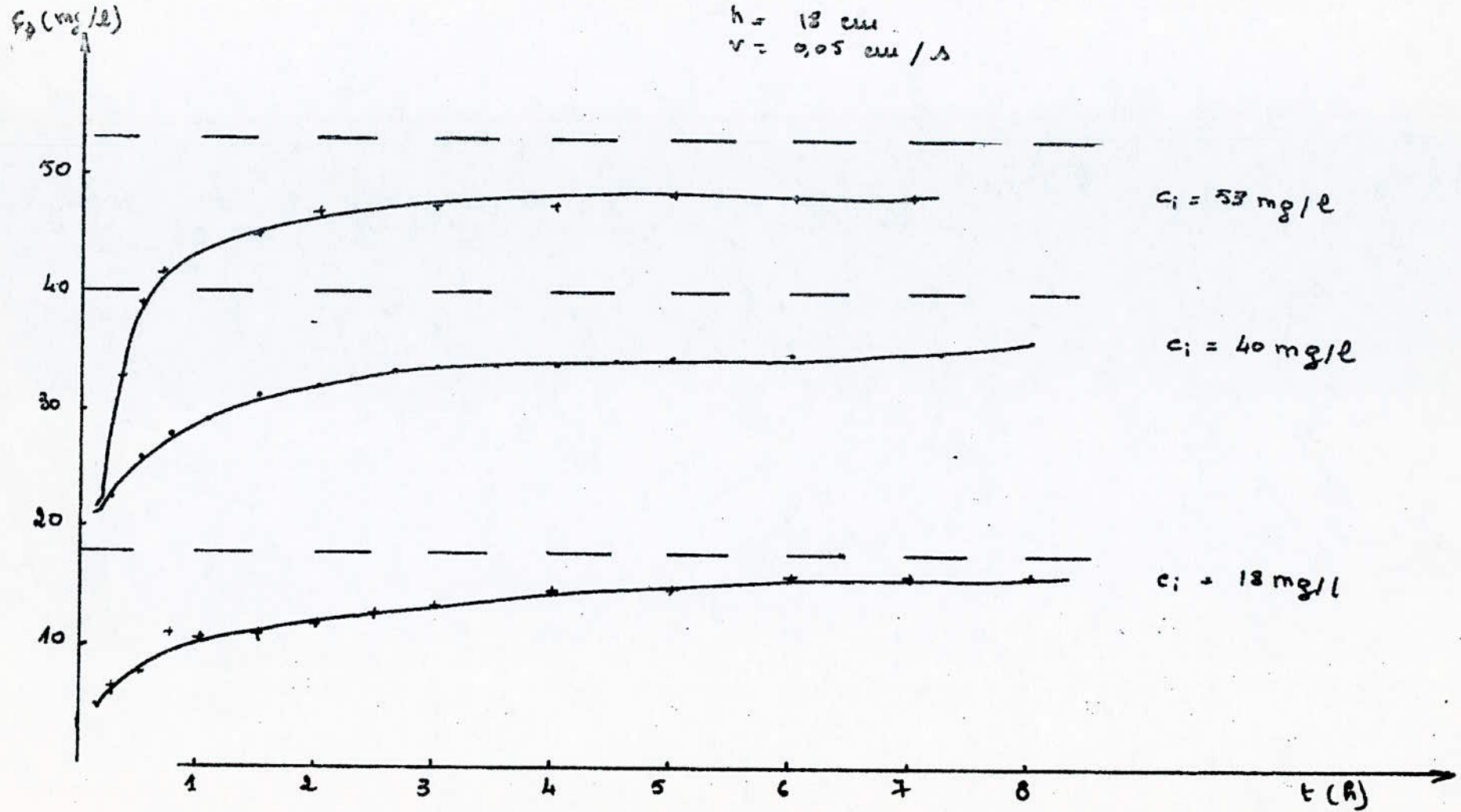
Influence du débit ou
de la vitesse de passage : $c_0 = 40 \text{ mg/l}$
 $h = 32 \text{ cm}$
 Fig - 29

Influence de la Concentration

t (h)	$Co_1 = 18$ (ng/l)	$Co_2 = 40$ ng/l	$Co_3 = 53$ ng/l
	Cs (ng/l)	Cs (ng/l)	Cs (ng/l)
0,25	6,50	22,25	30
0,50	7,75	26	39
0,75	11	28	40,80
1	10,75	29,25	41,50
2	12	32	46,75
3	13,25	33,40	47,25
4	14,75	33,75	47,25
5	14,80	34,25	47,75
6	15,80	34,75	48
7	15,80	34,75	48
8	16	—	

Influencia de la concentración de entrada . Fig 30

$h = 18 \text{ cm}$
 $v = 0,05 \text{ cm/s}$



II - ADSORPTION DU COLORANT

PAR LA BENTONITE.

1- Preparation

La Bentonite utilisée est une bentonite prelevée du site dénommé Roussel du gisement Hamam Boughara à Maghnia.

La composition chimique déterminée par la méthode classique des silicates, dans les travaux antérieurs est la suivante:

Composé	%
Si O ₂	52,58
Al ₂ O ₃	20,87
Fe ₂ O ₃	2,22
Co O	1,42
Mg O	5,05
Ti O ₂	0,19
Na ₂ O	1,50
K ₂ O	0,56
PAF	9,35

PAF : Co₂; H₂ O ;

H₂O + CO₂

Avant son utilisation, cette bentonite est tamisée dans un tamis de 0,1 mm, ensuite mise à sécher dans l'étuve à 105°C, jusqu'à poids constant.

2- Mesure de quelques caractéristiques

a/ Mesure du pH:

Le pH de la bentonite en solution a été mesuré avec un pH-mètre:
pH = 7,5

b/ Mesure de la masse volumique

Elle a été mesurée par la méthode que pour le charbon actif sauf que le méthanol a été remplacé par le benzène.

$$= 2,6 \text{ g/cm}^3$$

c- Mesure de la Colloïdalite

4 g d'un échantillon de bentonite avec 0,2 g de oxyde de Magnesium sont mis en suspension dans 100 ml d'eau.

La suspension obtenue est laissée au repos 24 h.

La Colloïdalité sera déterminée par la formule

$$C = 100 - V$$

V, étant le volume d'eau qui reste après decantation

$$V = 10,4 \text{ ml}$$

d'où

$$C = 89,6$$

d- Humidité :

L'humidité de la bentonite est déterminée de la même façon que le charbon actif

$$h = 11,1 \%$$

e- Pouvoir d'adsorption :

La méthode utilisée est basée sur la détermination de la quantité de bleu de méthylène adsorbée par 1 g de bentonite.

On fait bouillir 2 à 3 mn, 0,3 g de bentonite dans un becher contenant 25 ml d'eau.

Après refroidissement de la solution, on ajoute 1 ml d' H_2SO_4 à 0,5 N, on agite puis on titre avec le bleu de méthylène :

Toutes les 2 mn, on ajoute 1 ml de bleu de méthylène (à 3 g/l) et on agite, puis à l'aide d'une fine baguette on fait tomber une goutte de la suspension sur du papier filtre.

On arrête cette opération lorsqu'il y a apparition d'une aureole bleu de la tâche. Cette aureole devant persister.

Le pouvoir d'adsorption est donné par la formule :

$$A = \frac{C V}{n}$$

c : Concentration du bleu de méthylène (ng/l)

V : volume du " " ajouté ml

n : masse de bentonite ng

Pour :

$$V = 2 \text{ ml}$$

$$C = 3 \text{ g/l}$$

$$m = 0,3 \text{ g}$$

$$A = 20 \text{ ng/mg}$$

f. Mesure de la surface spécifique.

La surface spécifique de la bentonite a été mesurée, par la méthode du B.E.T, le gaz utilisé étant l'Azote:

$$S = 83,15 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Pour l'étude de l'adsorption du colorant par la bentonite, il sera tenu compte de l'influence des mêmes paramètres ~~concernés~~ lors de l'adsorption du colorant par le charbon actif.

3 - Etude du Rapport colorant fixe / Masse de bentonite

Les erlenmeyers contenant la solution de colorant, en contact avec une masse de bentonite sont mis sur des agitateurs magnétiques. L'agitation ayant alors pour but d'homogénéiser le système et de permettre un meilleur contact entre le colorant et la bentonite.

La bentonite utilisée étant en poudre ($d < 0,1 \text{ mm}$) la filtration du mélange sur boîcheur est nécessaire pour permettre les mesures de concentration du colorant.

Pour l'étude de l'influence de la masse de bentonite ajoutée sur l'adsorption du colorant. Les conditions opératoires ont été les suivantes:

Volume de solution	:100 ml
Concentration de colorant	36 ng/l
Temps de contact	6 h
Température	22°C

La masse de bentonite variant de 0,5 g à 6 g

Les résultats obtenus sont résumés par le tableau 21

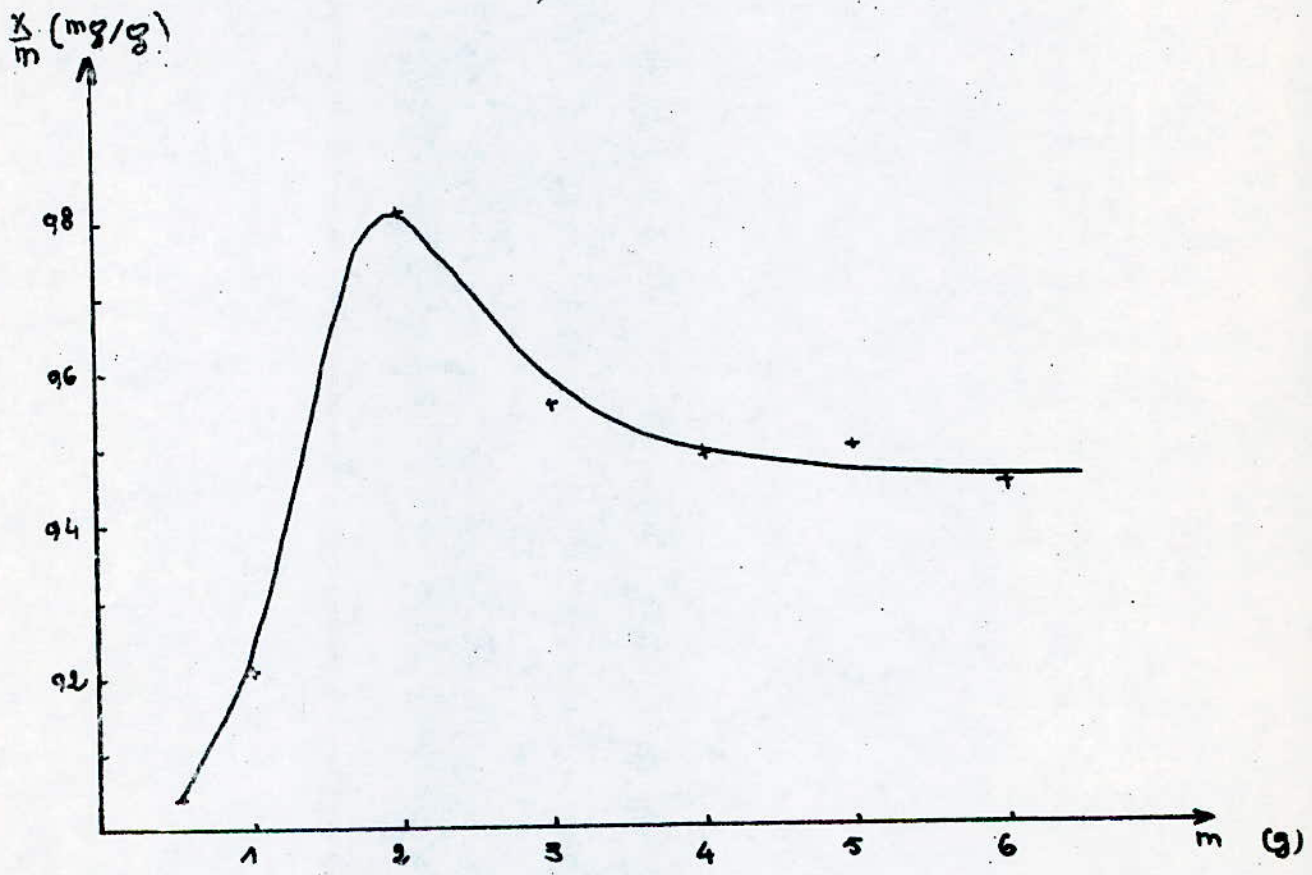
Discussion

L'augmentation de la masse de bentonite augmente du pourcentage d'élimination du colorant.

Mais la courbe représentant les variations de la masse de colorant fixée par unité de masse de bentonite. Fig 31

Montre un maximum d'adsorption du colorant pour une concentration de bentonite égale à 20 g/l.

Influence de la masse de bentonite
sur l'adsorption du colorant - Fig 31



Il se produit donc le même phénomène que pour le charbon actif.

Aux concentrations de bentonite inférieures à 20 g/l, le nombre de sites actifs de la bentonite disponible est très inférieur, par rapport au nombre de molécules du colorant, d'où une faible quantité de colorant fixée.

Mais une augmentation de la concentration de bentonite, implique une augmentation de la densité des sites actifs et par suite de leur nombre, d'où la diminution du rapport $\frac{\text{masse de colorant fixe}}{\text{masse de bentonite}}$; et l'existence d'un optimum.

4- Cinétique d'adsorption

Le bentonite est plus difficile à manier que le charbon actif ; car la filtration de chaque échantillon à doser au spectrophotomètre, s'impose. De sorte que pour étudier la cinétique d'adsorption, le volume de solution considérée a été de 500 ml. Des prélèvements de petites quantités de l'échantillon considérés au cours du temps permettent de suivre l'évolution du phénomène.

Cette étude a été considérée pour trois concentrations de colorant avec les conditions opératoires :

- Volume de solution 500 ml
- Masse de bentonite 10 g
- Température 20°C

Les résultats sont alors donnés par les tableaux 22 , 23 , 24 ,

Discussion :

-L'examen des courbes obtenues -Fig 32 , montre que la bentonite adsorbe le colorant jusqu'à une masse maximale de celui-ci, à partir de laquelle se produit une desorption du colorant on peut résumer les principaux résultats par un tableau :

Ci (ng/l)	Temps (h) optimum	f %
10,5	3	61,9
31	2	42
41	2	50,6

Concentration initiale de colorant : $C_i = 41 \text{ ng/l}$

Temps (h)	0	1	2	3	4	5	6	7
$C \text{ (ng/l)}$	41,00	25,25	20,50	23,00	24,50	27,00	28,00	28,00
$\frac{X}{n} \text{ (ng/g)}$	0	0,79	1,025	0,9	0,825	0,7	0,65	0,65

$C_i = 31 \text{ ng/l}$

Temps (h)	0	1	2	3	4	5	6	7
$C \text{ (ng/l)}$	31,00	22,25	17,00	18,00	18,25	19,75	20,00	21,00
$\frac{X}{n} \text{ (ng/g)}$	0	0,43	0,7	0,65	12,75	0,56	0,55	0,5

$C_i = 10,5 \text{ ng/l}$

Temps (h)	0	1	2	3	4	5
Concentration de colorant restant $C \text{ (ng/l)}$	10,50	5,50	4,80	4	4,2	5,25
$\frac{X}{n} \text{ (ng/g)}$	0	0,25	0,28	0,32	0,315	0,26

$$C_i = 10,5 \text{ ng/l.}$$

t (h)	1	2	3
Ln t	0	0,69	1,1
$\frac{x}{n}$ (ng/g)	0,23	0,29	0,32

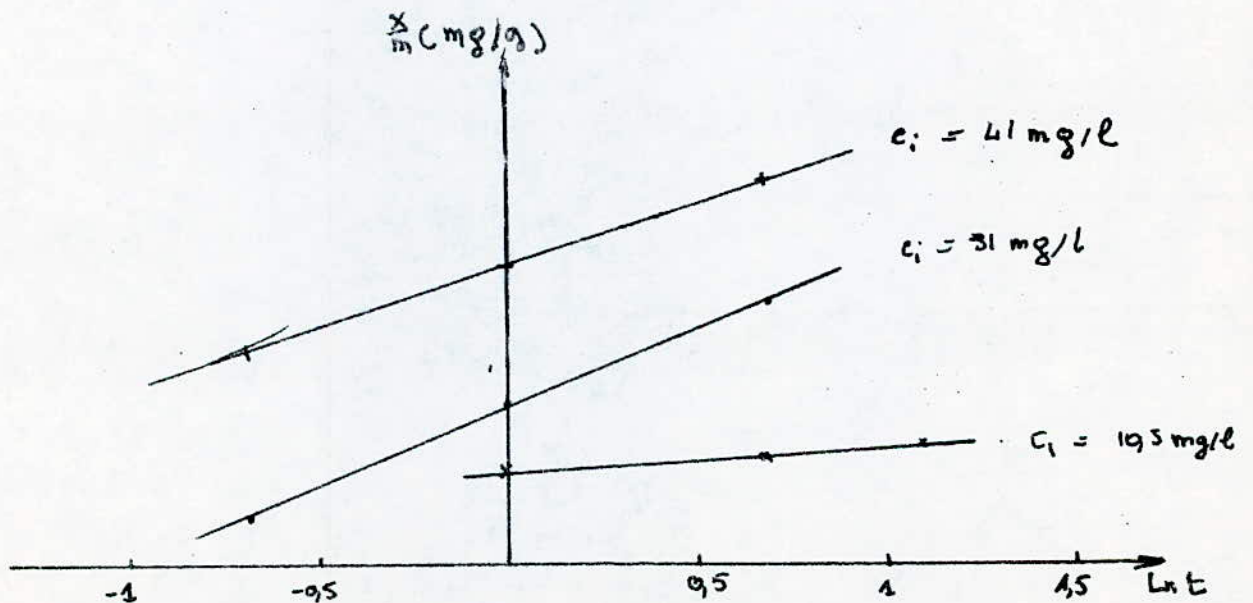
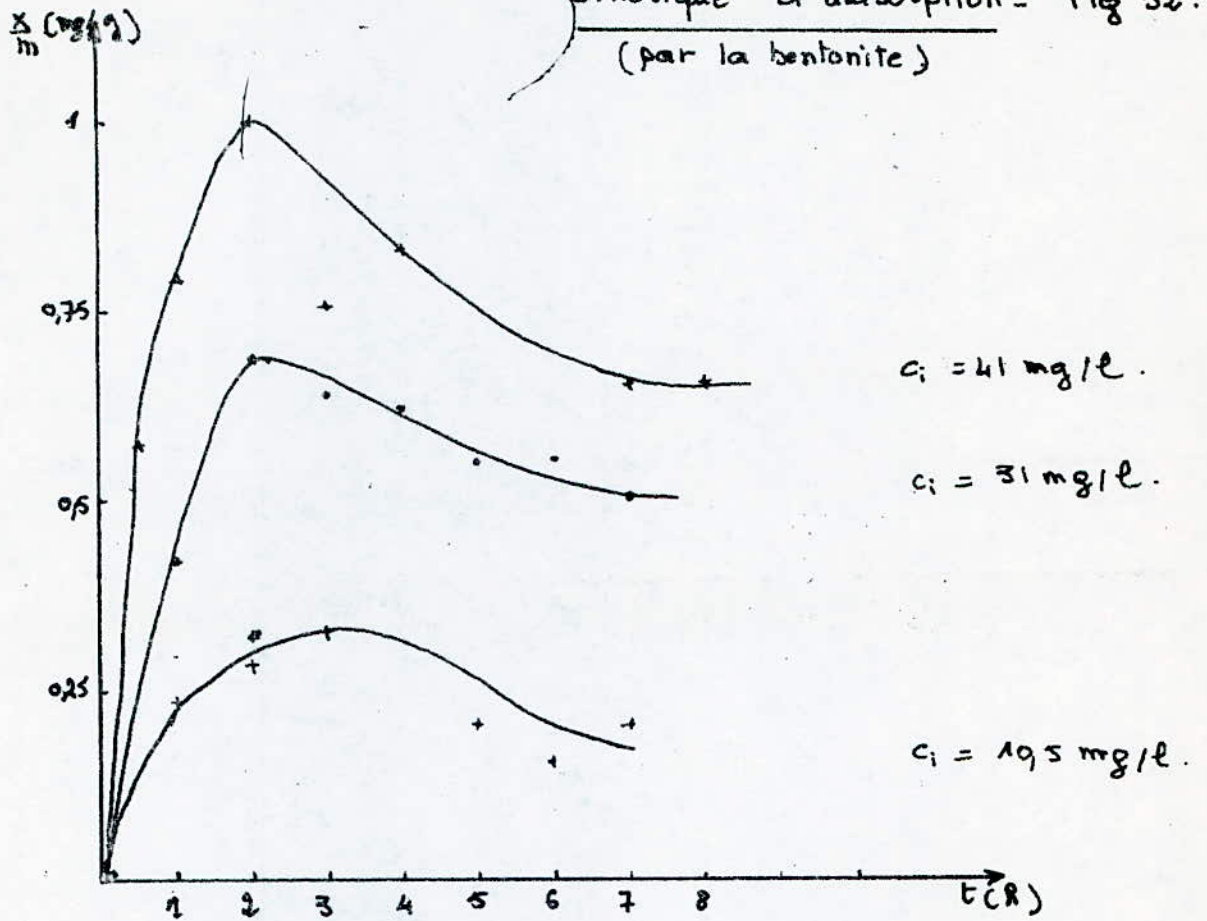
$$C_i = 31 \text{ ng/l.}$$

t (h)	- 0,5	1	2
Ln (t)	- 0,69	0	0,69
$\frac{x}{n}$ (ng/g)	0,12	0,43	0,7

$$C_i = 41 \text{ ng/l.}$$

t (h)	0,5	1	2
Ln t	- 0,69	0	0,69
$\frac{x}{n}$ (ng/g)	0,57	0,79	1,1

Cinétique d'adsorption - Fig 32.
(par la bentonite)



-L'adsorption du colorant par le bentonite est un phenomene reversible puisqu'il se produit facilement une desorption du colorant.

On pense que cette desorption est du au fait que la molecul~~e~~^e du colorant considere est unegrosse molesule. Il se produit un encombrement des molecules à l'interieur des pores de la bentonite. Les molecul~~es~~^{es} du colorant ~~peuvent~~^{sont} alors ~~être~~^{sont} desorbées.

-Le trace des courbes donnant des variations de la masse de colorant adsorbé en fonction de (Lnt) montre que la cinetique d'adsorption du colorant avant la desorption suit une loi logarithmique (les courbes obtenues etant des droites).

Les équations des cinetiques seraient :

Pour $C_i = 10,5 \text{ ng/l}$

$$\frac{x}{n} = 0,097 \text{ Lnt} + 0,24$$

Pour $C_i = 31 \text{ ng/l}$

$$\frac{x}{n} = 0,42 \text{ Lnt} + 0,42$$

Pour $C_i = 41 \text{ ng/l}$

$$\frac{x}{n} = 0,34 \text{ Lnt} + 0,80$$

5 - Influence du pH

Le pH des solutions du colorant a été ajuste par des solutions de Na OH 0,1 N et HCl 0,25 N.

Pour les conditions operatoires suivantes :

- Volume de solution 100 ml
- Masse de bentonite 2 g
- Concentration de colorant 10 ng/l
- Temperature 20°C

Les resultats obtenus sont donnés par le tableau 25

Discussion

L'adsorption du colorant par le bentonite est maximum à pH = 7 soit en milieu neutre.

Une augmentation du pH de la solution, entraine une diminution de la quantité de colorant fixe sur la bentonite.

Ceci y explique de la façon suivantes

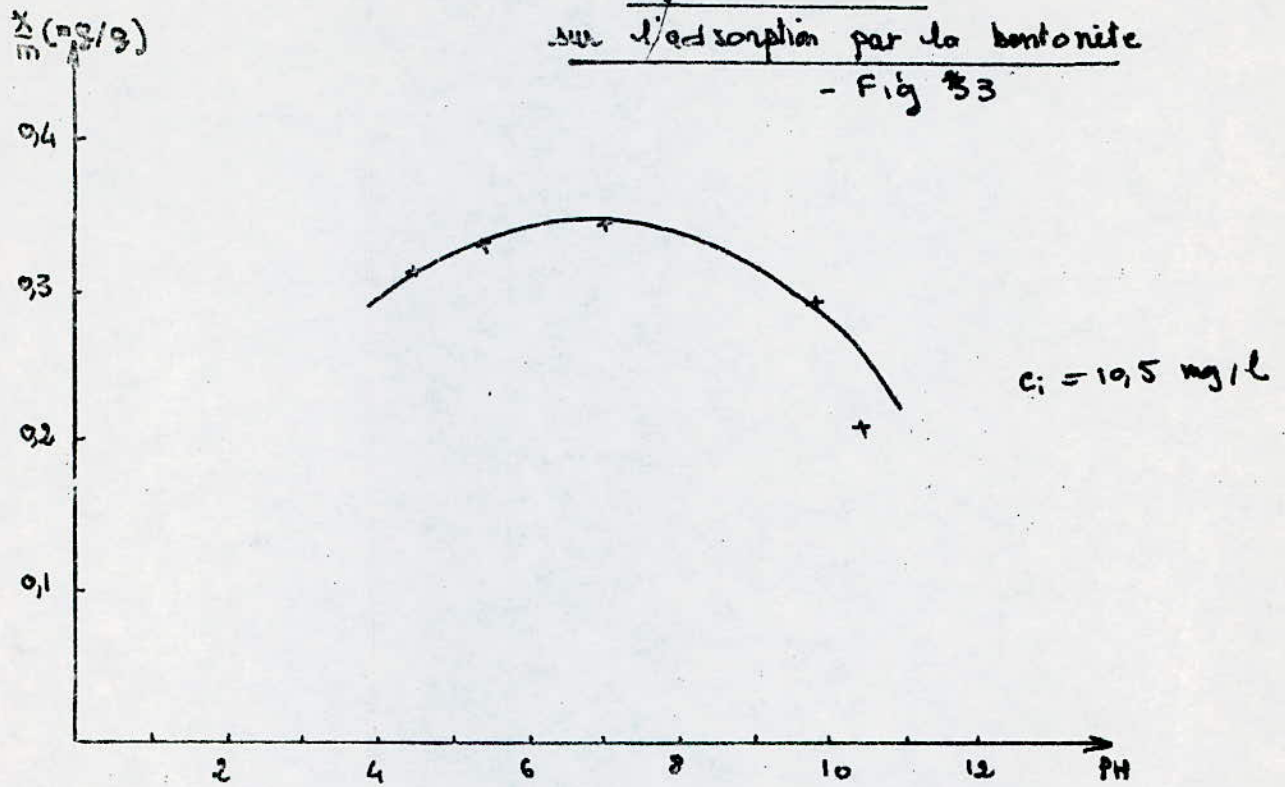
Influence du PHTableau 25

PH	4,5	5,4	7	9,8	10,4
C (ng/l)	3,75	3,4	3,1	4,1	5,8
$\frac{x}{n}$ (ng/g)	0,31	0,33	0,34	0,29	0,21
PH _{final}	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5

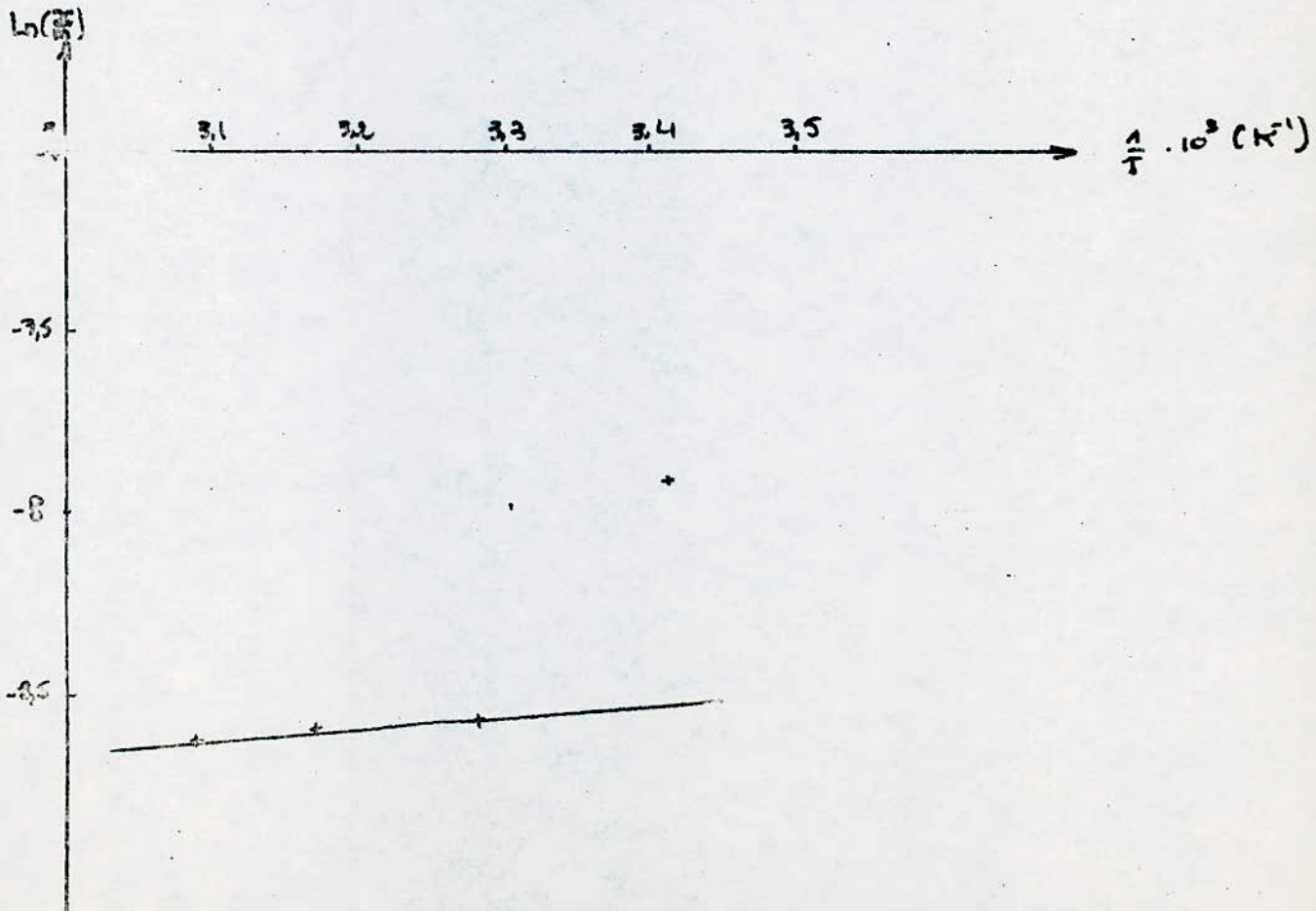
Influence de la Temperature.Tableau 26

t)°C	22	32	42	50
T °K	293	305	315	323
$10^3 \cdot \frac{1}{T}$ (K ⁻¹)	3,41	3,28	3,17	3,09
C ng/l	4,25	7	7,10	7,25
$\frac{x}{n}$ ng/g	0,29	0,15	0,145	0,14
$10^3 \cdot \frac{x}{n}$ Mde/g	0,37	0,19	0,185	0,179
Ln ($\frac{x}{n}$)	- 7,9	- 8,57	- 8,59	- 8,63

Influence du PH -
sur l'adsorption par la bentonite
 - Fig 33



Influence de la temperature. Fig 34



En milieu aqueux, la présence de bentonite conduit à la formation des hydroxydes $Mg(OH)_2$; $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$ en très faible quantité (expliquant le $pH = 7,5$) suivant les réactions :



La présence des ions $(OH)^-$ favorise donc la formation des hydroxydes, et par suite de la dissociation des ions Mg^{++} , Ca^{++} , Al^{3+} de la bentonite laissant ainsi des sites échangés négativement, incompatibles à la molécule de colorant, chargée du même signe .

L'adsorption est donc défavorisée.

6- Influence de la Temperature

Les erlenmeyers contenant les solutions du colorant, en contact avec la bentonite sont placés dans un bain thermostaté réglé à la température désirée.

Les conditions opératoires ont été :

- Volume de solution : 100 ml
- Masse de bentonite 2 g
- Concentration de colorant 10 mg/l
- Temps de contact 4 h

Les résultats sont donnés par le tableau 26.

Discussion

Une augmentation de la température diminue légèrement du taux d'adsorption du colorant par la bentonite.

Ceci est dû au fait que l'adsorption par la bentonite est exothermique. En plus de la réversibilité du phénomène, ceci nous permet de dire que l'adsorption du colorant par la bentonite est du type physorption, favorisée à basse température.

- Le trace de la courbe donnant les variations du $\text{Ln } \frac{x}{x_{\infty}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$, permet de calculer la chaleur d'adsorption ΔH du système, à partir de la pente de la droite obtenu soit B

$$B = \frac{\Delta H}{RT_1 \cdot T_2}$$

Cette methode de calcul est deduite de la relation de Van't Hoff-Arrhenius

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} (\text{Ln } X_{\infty 1} - \text{Ln } X_{\infty 2})$$

T_1, T_2 : etant les temperatures absolues de deux systemes identiques à la temperature pres.

X_{∞} : Masse adsorbée maximum en une couche pour le modele d'adsorption d'apres Langmuir.

R : Constante des gaz parfaits $\approx 2 \text{ Cal/mole. K}$

le calcul de ΔH ne sera donc qu'approximatif, l'équation de Langmuir n'ayant pas été vérifiée,

Les valeurs trouvées sont :

$$B = 0,315 \cdot 10^{-3} \text{ K}$$

$$\Delta H = 61,9 \text{ Cal/ mole. K.}$$

Cette valeur est bien inferieure à $5 \text{ K cal / mole. K}^{-1}$, d'où encore la verification de la physisorption.

C - C O N C L U S I O N
 ooooooooooooooooooooo

Cette étude a permis d'observer deux mécanismes différents d'adsorption du Procion rouge carlate M 3B, d'une part par le charbon actif, d'autre part par la bentonite.

On peut resumer les resultats obtenus de façon suivante :

Dans le cas du charbon actif:

L'adsorption en statique a permis d'observer la grande capacité d'adsorption du charbon actif pour le colorant considéré. La concentration de ce dernier peut être diminuée de 96 % ; mais subsiste un inconvenient relatif à la cinétique d'adsorption qui est très lente, l'équilibre n'est alors atteint qu'au bout d'une vingtaine de jours. Ceci peut être dû au fait qu'on a à faire à une molécule de grande dimension.

La loi relative à la cinétique d'adsorption n'obéit pas à la loi de Weber. Pour la loi de Thomas, cette dernière n'a été mise en évidence que pour la plus grande concentration du colorant considérée soit 59,5 ng/l :

$$\frac{1}{c} \frac{d(x)}{dt} = 0,18 \left(7,94 - \frac{x}{n} \right)$$

D'autre part, l'étude de l'isotherme d'adsorption a montré qu'il y a formation d'une couche monomoléculaire pour les faibles concentrations de colorant inférieures à 28 ng/l ; où l'on a pu établir de façon approximative l'équation de Langmuir

$$\frac{x}{n} = \frac{9,11 C}{1 + 0,82 C}$$

La capacité ultime du charbon pour la formation d'une couche d'adsorbant serait alors de 11,11 ng/g.

Pour des grandes concentrations du colorant, supérieures à 28 ng/l l'adsorption se fait par formation de multicouches.

- L'étude de l'influence de la température pour un temps de contact de 6 h a montré que l'augmentation de celle-ci entraînant l'augmentation de la vitesse d'adsorption. Ceci étant dû au fait que la cinétique est liée à la diffusion du soluté dans les pores du charbon actif, un processus endothermique dans notre cas.

Ceci peut nous permettre de supposer que l'adsorption du colorant considéré par le charbon actif, est du type chimisorption.

- Quant à l'effet du pH, le temps de contact, adsorbant - adsorbé a été de 4 jours, au bout desquels, il a été observé que le colorant est mieux adsorbé en milieu neutre, ou très légèrement acide (pH = 6).

Une augmentation du pH diminue de la quantité de colorant fixe ; du fait de la réaction des ions hydroxyles avec les sites carbonés qui deviennent chargés négativement, comme le colorant en solution.

La présence de Na Cl en faible concentration dans la solution de colorant favorise l'adsorption de celui-ci par le charbon actif, par son influence sur la solubilité du colorant (la solubilité diminue).

Mais la présence de ce sel en grande concentration, signifie la présence d'une grande quantité d'ions chlorures (Cl) et une destabilisation du système par une augmentation de charges négatives. Ceci entraîne la diminution du taux d'adsorption du colorant par le charbon actif.

Dans l'essai d'adsorption en dynamique, l'influence de paramètre, concentration d'entrée du colorant, vitesse de passage, hauteur du lit, a été étudiée les conclusions retenues sont les suivantes :

- L'élimination du colorant est d'autant meilleur que la concentration que du colorant est grande.

- Le rendement d'épuration diminue quand la vitesse de passage de la solution de colorant à travers le lit de charbon augmente

- Le rendement d'épuration augmente avec la hauteur du lit de charbon actif.

Dans le cas de la bentonite

- Le mécanisme d'adsorption du colorant est différent, comparé à celui du charbon actif. Il se produit une desorption du colorant par la bentonite après une adsorption maximale de celui-ci. Pour les concentrations de colorant considérées, les résultats obtenus sont.

- Pour $C_i = 41 \text{ ng/l}$; temps optimum de contact : 3h ; et le rendement d'épuration 50 %

" $C_i = 31 \text{ ng/l}$ " " " 3h ; " "

" $C_i = 10,5 \text{ ng/l}$ " " " 2h ; " "

" 61 %

La cinétique d'adsorption suit une loi logarithmique de la forme

$$\frac{x}{n} = A \ln T + B$$

- L'étude de l'influence du pH a montré qu'il a une adsorption maximale du colorant par la bentonite en milieu. Une augmentation du pH diminue de façon importante du taux d'adsorption du colorant du fait que la formation du hydroxydes $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ est favorisée.

- L'augmentation de la température diminue le taux d'adsorption du colorant par la bentonite, le phénomène d'adsorption étant exothermique.

La chaleur d'adsorption, calculée de façon approximative est :

$$H = 61,9 \text{ Cal/mole } K^{-1}$$

Ceci nous laisse supposer que l'adsorption du colorant par la bentonite est du type physisorption.

Il ressort de cette étude que la sorption du procion rouge écarte par le charbon actif, et par la bentonite, se fait suivant deux mécanismes différents.

Le charbon actif serait un meilleur adsorbant pour ce colorant s'il sera utilisé en poudre, pour augmentation de la vitesse d'adsorption ; comme lit filtrant.

Mais le problème économique sera posé vu les grands frais d'exploitation qui s'imposeraient.

Quant à la bentonite, son utilisation pour la décoloration serait intéressante de point de vue économique, seulement son pouvoir décolorant n'est pas très grand, on sera alors amené à utiliser de grandes quantités de bentonite, nous pressentant de grandes quantités de boues, dont le traitement pour leur élimination s'imposeraient.

Propositions pour l'avenir.

Ils serait intéressant de continuer cette étude, surtout en ce qui concerne la méthode d'élimination du colorant par lit filtrant de charbon ^{actif} ~~inactif~~. on pourra alors mieux juger de l'efficacité de cette méthode. Pour la bentonite, l'activation chimique ou thermique de celle-ci donnera peut être de meilleurs résultats.

Cette étude pourra être aussi considérée pour d'autres colorants utilisés en industries textiles, en peinture, papeterie,

Nomenclature

- C_i - concentration de colorant initiale . , (mg/l)
- C - concentration de colorant . , (mg/l)
- $\frac{x}{m}$ - masse de colorant adsorbé par unité de masse d'adsorbant . , (mg/g)
- m - Masse de charbon actif . (g)
- m' - Masse de bentonite . (g)
- ρ - Rendement d'épuration . (%)
- T - Température absolue . (°K)
- t - temps .
- C_s - concentration de colorant à la sortie de la colonne . (mg/l)

Bibliographie

1. Mir Hedyatullah - "les colorants synthétiques"
2. J. Meybeck - "les colorants"
3. Technique de l'eau et d'assainissement
Revue mensuelle - juin, juillet 1981, n° 414-415
4. Winnacker et Kücker - "Traité de chimie appliquée" Tome VII
Edition Eyrolles
5. V. Grignard, G. Dupont, R. Loquin - "Traité de chimie organique" Tome XV
Masson et C^{ie} editeurs - 1948
6. W. J. Popiel - "Chimie physique des phénomènes de surface"
Rapporté par S. Chitour.
7. G. EMSCHWILLER - "Chimie physique" Tome II
Presses universitaires de France - 2^e édition 1961
8. Professeur Stévan Jankovic - "Manuel de chimie de l'environnement"
édité par l'O.M.S à Genève 1974.
9. J. Terradellas - "Adsorption"
Publication de l'institut du génie de l'environnement
de Lausanne.
10. G. Pannetier, P. Souhay - "Chimie générale - Cinétique chimique"
Édité par Masson et C^{ie} 1964

11. J. C. Jungers - "Cinétique chimique appliquée"
12. "Adsorption du rouge congo par la cellulose"
Projet de fin d'études à l'école nationale polytechnique.
Etudié par Belkebir en 1966 sous la direction de W.J. Popiel
13. "Adsorption préférentielle de mélanges liquides binaires organiques"
Projet de fin d'études à l'E.N.P.
étudié par
14. H. Staudinger - "Chimie des colloïdes organiques"
Edition Dunod 1953
15. "Memento technique de l'eau"
Degremont 8^e édition - 1978
16. "Modes d'élimination des composés sur filtres"
- cas d'un support inerte et adsorbant
- cas d'un support consommable et non adsorbant"
Thèse de doctorat à l'université de Rennes, présentée par K. Gaid
en 1981
17. "L'eau et l'industrie"
Revue mensuelle - Mars 1981 n° 53.
18. "Technique de l'eau et de l'assainissement"
Revue mensuelle - Mai 1976 n° 341
19. "Traitement de l'effluent aqueux de la raffinerie d'Alger
par adsorption"
Projet de fin d'études à l'E.N.P.
Etudié par M^{lles} Mededjel et Messaoudi.
sous la direction de M^{me} Nezzal et K. Gaid en janvier 1983

20 - "Etude des bentonites Algeriennes"
Application à la decoloration des huiles".

Thèse de Magister présentée à l'E.N.P
par A. Bendjema en 1981

