

## Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite

### Kinetics study of Congo red dye adsorption from aqueous solutions onto bentonite

Sami Guiza and Mohamed Bagane

Volume 26, Number 1, 2013

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/1014918ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/1014918ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Guiza, S. & Bagane, M. (2013). Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 26(1), 39–50. <https://doi.org/10.7202/1014918ar>

Article abstract

Industrial growth and technological advancement have led globally to the introduction of pollutants of diverse nature into water bodies. Such pollutants include dyes, organic contaminants and heavy metals. Their presence in industrial effluents or drinking water is a public health problem, due to their absorption and possible accumulation in living organisms. Water pollution regulations require textile dye industries to reduce substantially the amount of colour in their effluents. Adsorption, as a wastewater treatment process, exploits the ability of some solids to concentrate certain substances from solution onto their surface. The most commonly used adsorbent for the treatment of textile effluents is activated carbon. The ability of bentonite to remove colour was recognized some time ago. Batch adsorption experiments are used easily in the laboratory for the treatment of small volumes of effluents. Batch adsorption provides certain preliminary information such as the pH for maximum adsorption, the maximum initial dye concentration, the particle size for optimum adsorption, the mass of adsorbent, the temperature and time of the separation process. Experiments were conducted in this study using bentonite. The dye used in all experiments was Congo red. The initial dye concentration was  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and was determined spectrophotometrically at the wavelength of maximum absorbance. The time required to reach equilibrium was about 2 h. The effect of agitation, initial dye concentration, mass of adsorbent and mean particle diameter were investigated. It appears that the rate of dye removal: (i) increased with the agitation speed and mass of adsorbent and, (ii) decreased with the initial dye concentration and the particle size. Five models for external transport were used to calculate the external mass transfer coefficient,  $k_p$  and the results showed that this coefficient is in the range of  $10^{-5}$ - $10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ .

# ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION DU ROUGE DE CONGO SUR UNE BENTONITE

*Kinetics study of Congo red dye adsorption from aqueous solutions onto bentonite*

SAMI GUIZA, MOHAMED BAGANE

École Nationale d'Ingénieurs de Gabés, Zrig, 6029, Tunisie

Reçu le 28 janvier 2012, accepté le 23 novembre 2012

---

## RÉSUMÉ

L'avancement industriel et technologique à l'échelle mondiale a introduit des polluants de natures diverses dans l'eau. Les polluants peuvent être des contaminants organiques et des métaux lourds. Leur présence dans des effluents industriels où l'eau potable est un problème de santé publique en raison de leur absorption et, par la suite, leur accumulation dans l'organisme humain. Les règlements de pollution de l'eau exigent que les industries textiles réduisent considérablement la quantité de colorants dans leurs rejets. L'adsorption, procédé de traitement des eaux usées, exploite la capacité de quelques solides pour concentrer certaines substances sur leurs surfaces. Généralement, l'adsorbant le plus utilisé pour le traitement des effluents textiles est le charbon activé. La capacité de la bentonite pour enlever la couleur a été reconnue il y a quelque temps. Dans ce travail, nous avons étudié la cinétique d'adsorption d'un colorant acide, le rouge de Congo, en solution aqueuse sur un matériau argileux naturel (bentonite) dans un processus en lots. La concentration initiale du colorant était de  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  déterminée par une méthode spectrophotométrique. L'influence de certains paramètres, comme la vitesse d'agitation, la masse d'argile en solution, la

concentration initiale du colorant et la granulométrie a été étudiée. Les résultats ont montré pour la vitesse d'adsorption : (i) une augmentation avec la vitesse d'agitation et la masse d'argile et, (ii) une décroissance avec la concentration initiale en colorant et la granulométrie. Cinq modèles de transport externe ont été étudiés et ont montré que l'ordre de grandeur du coefficient,  $k_p$ , se trouve dans la gamme de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}\cdot\text{ms}^{-1}$ .

**MOTS CLÉS :** *Adsorption, Cinétique, Transport externe, Colorant, Argile.*

## ABSTRACT

Industrial growth and technological advancement have led globally to the introduction of pollutants of diverse nature into water bodies. Such pollutants include dyes, organic contaminants and heavy metals. Their presence in industrial effluents or drinking water is a public health problem, due to their absorption and possible accumulation in living organisms. Water pollution regulations require textile dye industries to reduce substantially the amount of colour in their effluents.

Adsorption, as a wastewater treatment process, exploits the ability of some solids to concentrate certain substances from solution onto their surface. The most commonly used adsorbent for the treatment of textile effluents is activated carbon. The ability of bentonite to remove colour was recognized some time ago. Batch adsorption experiments are used easily in the laboratory for the treatment of small volumes of effluents. Batch adsorption provides certain preliminary information such as the pH for maximum adsorption, the maximum initial dye concentration, the particle size for optimum adsorption, the mass of adsorbent, the temperature and time of the separation process. Experiments were conducted in this study using bentonite. The dye used in all experiments was Congo red. The initial dye concentration was  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and was determined spectrophotometrically at the wavelength of maximum absorbance. The time required to reach equilibrium was about 2 h. The effect of agitation, initial dye concentration, mass of adsorbent and mean particle diameter were investigated. It appears that the rate of dye removal: (i) increased with the agitation speed and mass of adsorbent and, (ii) decreased with the initial dye concentration and the particle size. Five models for external transport were used to calculate the external mass transfer coefficient,  $k_p$ , and the results showed that this coefficient is in the range of  $10^{-5}$ - $10^{-4}\cdot\text{ms}^{-1}$ .

**Key words:** Adsorption, Kinetics, External transport, Dyes, Clay.

## 1. INTRODUCTION

L'utilisation des additifs, et plus particulièrement des colorants de synthèse, dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, textiles, papeterie, teinturerie, plastique, etc. ne cesse de croître depuis le début du siècle favorisant ainsi l'éclosion de nombreuses manifestations cliniques. De nombreux travaux ont montré la responsabilité de certains colorants dans plusieurs maladies (AHMED et HAMEED, 2010; GIRARD, 1981; KRIFA *et al.*, 1990; UDDIN *et al.*, 2009; VIMONSES *et al.*, 2009a; ZOHRE *et al.*, 2010). La décoloration des rejets de l'industrie textile, en particulier, est souvent difficile car les colorants organiques ne sont pas dégradés par les traitements conventionnels. En effet, ces produits sont stables aux agents oxydants, aux rayonnements et résistent fortement à la digestion aérobie. En conséquence, les industries qui rejettent des eaux colorées doivent les épurer avant de les évacuer. Pour cela, plusieurs types de traitement ont été proposés par l'osmose inverse, la précipitation/coagulation des matières colorantes, l'adsorption sur charbon actif, et se sont révélés efficaces mais, dans la plupart des cas, très onéreux (BALLAY et BLAIS, 1998; NEVINE, 2008; RODRIGUEZ *et al.*, 2009). Plusieurs auteurs ont étudié l'adsorption de colorants sur divers matériaux naturels tels que

les argiles (ALIAN *et al.*, 2010; ALKAN *et al.*, 2007; BAGANE et GUIZA, 2000; BAGANE et GUIZA 2002; BULUT *et al.*, 2008; CHI et EGGLETON, 1999; ÖZDEMIR *et al.*, 2006; GHOSH et BHATTACHAYYA, 2002; GUIZA et BAGANE 2004; GUIZA *et al.*, 2004; LIAN *et al.*, 2009; REYAD et TUTUNJI, 2003; SCHOONHEYDT et JOHNSTON, 2006; VIMONSES *et al.*, 2009b), les matières agricoles : bagasse (MALL *et al.*, 2006), épis de maïs, coquille de noix, etc., et certains rejets industriels : déchets de laine (PERINEAU *et al.*, 1983), cendres volantes, (BHATNAGAR et MINICHA, 2006; EL GEUNDI, 1990) boues de haut fourneaux (ALLEN et KOUMANOVA, 2005) en raison de leurs disponibilités et leurs faibles coûts par rapport au charbon actif.

Le but du présent travail est l'étude de la cinétique d'adsorption d'un colorant acide, le rouge de Congo, sur une argile naturelle, et voir l'effet de la vitesse d'agitation de la solution, la masse d'argile, la concentration initiale en colorant et la granulométrie des particules du solide sur la vitesse de transfert de la matière, puis la recherche d'un modèle mathématique simple, approprié, permettant de mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu pour mieux concevoir, faire fonctionner, optimiser et contrôler le processus de séparation industrielle. Les modèles simplifiés de diffusion externe sont testés pour décrire le processus d'adsorption, et le coefficient de diffusion externe,  $k_p$ , est déterminé au moyen de différents modèles puis corrélé aux variables expérimentales.

## 2. THÉORIE

Le mécanisme d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide peut être décomposé en plusieurs étapes élémentaires successives, chacune d'elles pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données. L'adsorption d'un colorant nécessite (i) son transport du sein de la phase liquide jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe du solide : Transport externe; (ii) son transfert à l'intérieur de la particule poreuse : Transport interne, et puis (iii) son adsorption sur les sites. Cette dernière étape est considérée très rapide par rapport au deux premières et, par la suite, sa contribution à la résistance globale au processus d'adsorption est souvent négligée. En conséquence, l'étape limitante du processus peut être soit du type externe, interne ou les deux à la fois.

Les modèles à deux résistances sont très complexes car les équations de transfert sont couplées et la résolution du système d'équations nécessite des méthodes de résolutions numériques.

Il est très difficile de prédire, sans faire des expériences d'adsorption, si l'une ou/et l'autre des résistances (externe ou interne) limite le processus global.

Plusieurs chercheurs ont étudié le problème du transport externe afin de définir les conditions dans lesquelles les hypothèses de ce type de transfert et, par la suite, la méthode du calcul du coefficient dans le film externe,  $k_f$ , sont valides (COONEY, 1991; FURUSAWA et SMITH, 1973; GORDON *et al.*, 1980; CHOY *et al.*, 2004; MATHEWS et WEBER, 1976; RADCLIFFE et THOMAS, 1982). Dans toutes ces méthodes de calcul de  $k_f$ , la résistance dans le film externe est l'étape limitante au début d'adsorption.

Dans le présent travail, pour le calcul de  $k_f$  et afin de retenir le modèle qui décrit le mieux la réalité physique du processus d'adsorption, nous avons confronté le problème suivant : Quelle est la meilleure méthode pour le calcul de  $k_f$ ? Pour cela, cinq méthodes prises de la bibliographie ont été testées, à savoir : a) Les méthodes des pentes initiales (I) (FURUSAWA et SMITH, 1973); b) MATHEWS et WEBER (1976) (II) (CHOY *et al.*, 2004); c) Furusawa pour une isotherme linéaire (III) (FURUSAWA et SMITH, 1973); d) Furusawa et Smith pour une isotherme non linéaire (IV) (FURUSAWA et SMITH, 1973), et e) L'analyse adimensionnelle de Harriott (V) (TIEN, 1994). Notons que les quatre premières méthodes sont basées sur les données expérimentales d'adsorption alors que le dernier est complètement empirique.

## 2.1 Modèle des pentes initiales

Ce modèle a été utilisé au début dans l'adsorption du benzène sur du charbon actif (FURUSAWA et SMITH, 1973). Dans un adsorbent parfaitement agité, la concentration du soluté,  $C_t$ , à l'instant  $t$ , ainsi que celle du solide,  $m_s$ , sont supposées uniformes à l'intérieur de la phase liquide.  $m_s$  peut être calculée par l'équation suivante :

$$m_s = \frac{m}{V} (g \cdot L^{-1}) \quad (1)$$

dans laquelle  $m$  et  $V$  désignent respectivement la masse du solide et le volume de la phase liquide traités dans l'adsorbent.

Pour des particules sphériques de diamètre moyen,  $d_p$ , de masse volumique apparente,  $\rho_p$ , l'aire d'échange externe peut être obtenue comme suit :

$$A_p = \frac{6m_s}{d_p \rho_p} (m^{-1}) \quad (2)$$

La variation, en fonction du temps de la concentration du soluté en phase liquide, est liée avec le coefficient de transfert externe,  $k_f$  ( $m \cdot s^{-1}$ ), par la relation :

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_f A_p (C_t - C_s) (mg \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}) \quad (3)$$

$C_s$  est la concentration du soluté en phase liquide à la surface externe des particules. Au début du processus d'adsorption, les concentrations  $C_s$  et  $C_t$  tendent respectivement vers 0 et  $C_0$  et, par la suite, en négligeant la diffusion interne du soluté, l'équation 3 devient alors :

$$\left[ \frac{dC_t/C_0}{dt} \right]_{t=0} = -k_f A_p (s^{-1}) \quad (4)$$

Donc  $k_f$  peut être simplement déterminé à partir de la pente initiale de la courbe  $C_t/C_0$  en fonction du temps. Ensuite, les valeurs de  $k_f$  sont corrélées à chaque variable (concentration, vitesse d'agitation, etc.),  $X$ , par une équation générale du type (GORDON et EL GEUNDI, 1988) :

$$k_f = B X^p (m \cdot s^{-1}) \quad (5)$$

$B$  et  $p$  sont deux constantes à déterminer à partir des données expérimentales.

## 2.2 Équation de Mathews et Weber (M & W)

L'intégration de l'équation 3 quand  $t$  et  $C_s$  tendent vers zéro conduit à :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_f A_p t \quad (6)$$

Dans ces conditions,  $k_f$  peut être calculé rapidement à partir de la pente de la droite  $\ln(C_t/C_0)$  en fonction du temps  $t$ .

## 2.3 Modèle linéaire de Furusawa et Smith

Dans le cas où l'équilibre entre le soluté et le solide est du type linéaire ( $q_e = K_L C_0$ ), l'équation du modèle sera (FURUSAWA et SMITH, 1973) :

$$\ln \left( \frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1 + m_s K_L} \right) = \ln \left( \frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L} \right) - \left[ \left( \frac{1 + m_s K_L}{m_s K_L} \right) k_f A_p t \right] \quad (7)$$

À partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente droite,  $m_s K_L / (1 + m_s K_L)$ , et la pente,  $-((1 + m_s K_L) / m_s K_L) k_f A_p$ , de

la droite  $\ln(C_t/C_0 - 1/(1 + m_s + K_L))$  en fonction du temps, on déduit  $k_f$ .

#### 2.4 Modèle non linéaire de Furusawa et Smith

Pour un isotherme d'adsorption du type Langmuir, l'équation de bilan de matière sur une particule solide s'écrit comme suit (FURUSAWA et SMITH, 1973) :

$$\frac{d^2C_t}{dt^2} + \left[ k_f A_p + \left( \frac{K_f A_p}{m_s K_L} \right) \left( (1 + bC_s) + \frac{b}{k_f A_p} \frac{dC_t}{dt} \right)^2 \right] = 0 \quad (8)$$

$b$  et  $K_L$  sont les paramètres de l'équation de l'isotherme de Langmuir.

Il est évident que le recours aux méthodes numériques appropriées de résolution des équations différentielles est inévitable si on veut déterminer  $k_f$  à partir de l'équation 8.

Pour cela, un programme Matlab 7.0 (KHARAB et UENTHER, 2006) de résolution des équations différentielles d'ordre 1 combiné à un programme d'optimisation des coefficients sont mis à profit pour déterminer  $k_f$ .

#### 2.5 Analyse adimensionnelle : Méthode de Harriot

Selon Harriot, le coefficient de transfert de matière entre le liquide et une particule suspendue dans une cuve agitée,  $k_f$  peut être calculé à partir de la relation de Tien (TIEN, 1994) :

$$\frac{k_f}{k_f^*} \cong 2 \quad (9)$$

$k_f^*$  est le coefficient de transfert de matière des particules se déplaçant avec leurs vitesses terminales,  $u_t$  (m/s), au sein du liquide.

Pour estimer  $k_f^*$ , Harriot propose l'utilisation de la corrélation de Ranz-Marshall (RANZ et MARSHALL, 1952) ci-après :

$$\frac{k_f^* d_p}{D_m} = 2 + 0,6 \left( \rho \frac{d_p u_t}{\mu} \right)^{0,5} \left( \frac{1/2}{D_m} \right)^{0,33} \quad (10)$$

Le coefficient de diffusion moléculaire du soluté en phase liquide,  $D_m$ , est donné par la relation de Wilk-Chang (TREYBAL, 1981) :

$$D_m = \frac{(117,3 \cdot 10^{-18})(\varphi M)^{0,5} T}{\mu V_m^{0,6}} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (11)$$

avec  $\varphi$  : Facteur d'association solvant-colorant (pour l'eau  $\varphi = 2,26$ ). (GEANKOPLIS, 2003).

## 3. MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 3.1 Adsorbant

Dans cette étude, l'adsorbant utilisé est un matériau argileux naturel de couleur grisâtre (sans prétraitement physique ou chimique préalable) provenant d'une région d'El Hicha du sud tunisien (gouvernorat de Gabès), Tunisie. Les propriétés physico-chimiques du matériau sont rassemblées dans le tableau 1.

### 3.2 Colorant

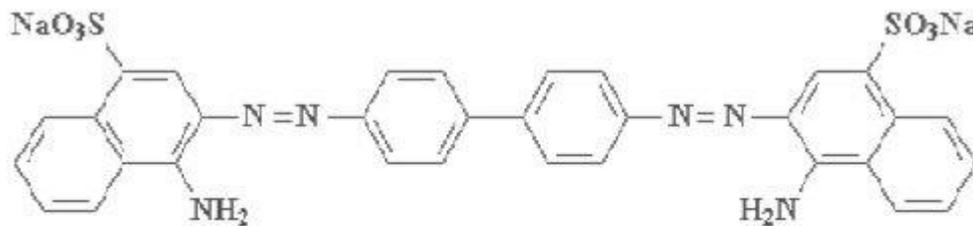
Le colorant d'étude est le rouge de Congo (RC), un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques, de formule brute chimique  $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ , de masse molaire  $696,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La formule structurale de la molécule est portée dans la figure 1. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple. Une étude de son spectre UV visible à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 750 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre type UV-1700 phamaspec Shimadzu, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance,  $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ .

### 3.3 Mode opératoire

L'étude est menée à l'échelle de laboratoire en phase liquide dans une cuve agitée « adsorbant » fonctionnant en batch. Il s'agit d'un réacteur à double enveloppe de volume de 2 litres maintenu à température constante et muni d'un agitateur à pales. Une étude préalable de la stabilité du colorant en fonction du pH a montré qu'il est sous sa forme basique pour un pH de 8,5 et que la capacité d'adsorption de l'argile à cette valeur est maximale ( $170 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

**Tableau 1. Propriétés physico-chimiques du matériau argileux.**  
**Table 1. Physicochemical properties of the clay.**

Propriétés physiques	
Capacité d'échange cationique	80 eq•100 g <sup>-1</sup>
Masse volumique apparente (g•cm <sup>-3</sup> )	2,05
Masse volumique réelle (g•cm <sup>-3</sup> )	2,91
Porosité (%)	36
Volume total des pores (cm <sup>3</sup> •g <sup>-1</sup> )	0,141
Surface BET (m <sup>2</sup> •g <sup>-1</sup> )	71
Analyse chimique (%)	
SiO <sub>2</sub>	49,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,08
CaO	6,34
MgO	2,22
K <sub>2</sub> O	0,56
Na <sub>2</sub> O	1,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,43
P.F.	17,75



**Figure 1. Structure de la molécule de rouge de Congo.**  
**Chemical structure of Congo red.**

Nous introduisons un litre d'une solution de rouge de Congo à des concentrations allant de 5 à 30 mg•L<sup>-1</sup>, pour différentes masses d'argile variant de 0,02 à 0,15 g et pour des granulométries variant de 0,45 à 1,75 mm.

Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de la concentration du colorant restant en solution. Des échantillons de 5 mL sont prélevés puis centrifugés pendant un temps minimum à une vitesse de 2 000 tr•min<sup>-1</sup>. La concentration résiduelle de la solution en rouge de Congo est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage préalable. Nous suivons pour une masse d'argile sèche de 0,1 g par litre de solution, une concentration initiale en colorant de 30 mg•L<sup>-1</sup>, une vitesse d'agitation variable et une granulométrie moyenne de 0,45 mm, l'évolution de la concentration réduite :  $C_t/C_0$  en fonction du temps.

## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 4.1 Effet de la vitesse d'agitation

De la figure 2, nous observons que la vitesse d'adsorption dépend de la vitesse d'agitation, N. D'autre part, elle est rapide pour  $t < 20$  min, puis elle se ralentit. Ce phénomène peut être dû à l'augmentation de la vitesse d'agitation qui affecte la résistance au transfert de matière à l'extérieur de la particule argileuse (GORDON *et al.*, 1986; GORDON *et al.*, 1996).

Dans ce qui suit, pour le calcul de  $k_f$ , nous allons détailler la méthode des pentes initiales pour sa simplicité et sa rapidité. La figure 3 montre la variation de  $\text{Log } k_f$  en fonction de  $\text{Log } N$ , et à partir de laquelle nous avons trouvé la corrélation suivante entre  $k_f$  et N :  $k_f = 1,26 \cdot 10^{-9} N^{1,81}$ .

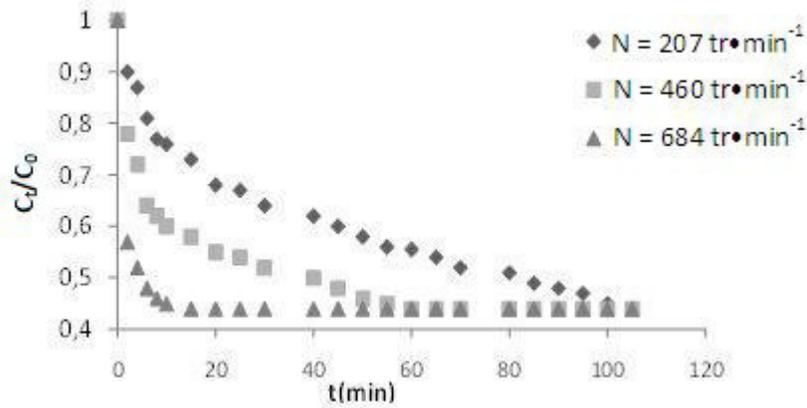


Figure 2. Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'adsorption du (RC)  
 $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $m = 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8,5$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $N = 460 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .  
*Effect of agitation on the kinetics of (CR) dye adsorption*  
 $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $m = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8.5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $N = 460 \text{ rpm}$ .

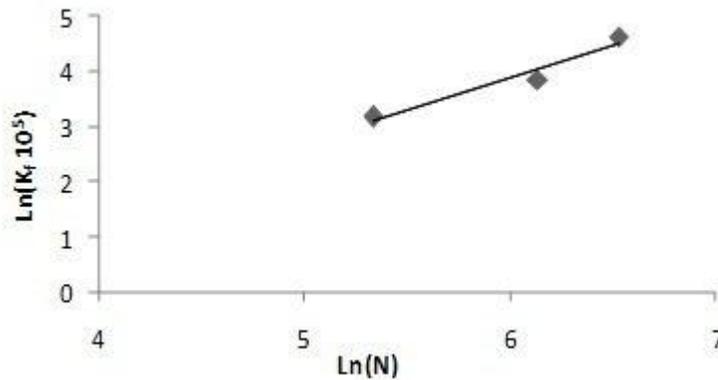


Figure 3.  $\text{Ln}(10^5 k_f)$  en fonction de  $\text{Ln}(N)$ .  
 $\text{Ln}(10^5 k_f)$  versus  $\text{Ln}(N)$ .

#### 4.2 Effet de la masse d'argile

La figure 4 illustre que pour un temps de contact de 20 min, la cinétique d'adsorption devient de plus en plus rapide en augmentant la masse d'argile jusqu'à une masse de 0,1 g puis, au-delà de 60 min, la vitesse de transfert de matière tend vers zéro.

À partir de la figure 5, la corrélation entre  $k_f$  et  $m$  est :  $k_f = 26 \cdot 10^{-5} m^{0,88}$ .

Ce résultat indique que le transport du soluté du colorant dans le film externe est contrôlé aussi par la masse d'argile en solution. L'augmentation de la masse d'argile en solution contribue à accroître le coefficient de transfert dans le film liquide.

#### 4.3 Effet de la concentration initiale

La figure 6 montre que l'adsorption est plus rapide à son début qu'à sa fin. En effet, après 45 min, l'adsorption est ralentie : phénomène dû probablement à la résistance au transfert de matière à l'intérieur des particules argileuses. Vers les hautes concentrations, l'écart devient serré et la fraction adsorbée est petite. De plus, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre varie avec la concentration initiale en colorant.

À partir de la figure 7, la corrélation entre  $k_f$  et  $C_0$  est :  $k_f = 17,1 \cdot 10^{-5} C_0^{-0,66}$ .

La valeur négative de  $p$  indique, pour le couple colorant/argile étudié, que le coefficient de transfert dans le film externe diminue avec la concentration initiale en colorant : en accord

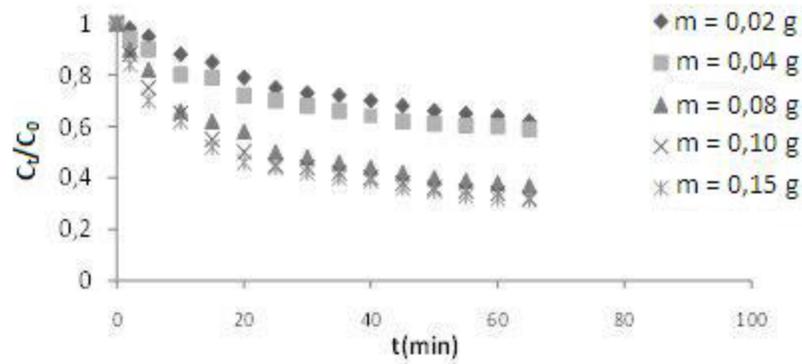


Figure 4. Effet de la masse d'argile sur la cinétique d'adsorption du (RC)

$C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8,5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $N = 461 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

*Effect of clay mass on the kinetics of (CR) dye adsorption*

$C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8.5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $N = 461 \text{ rpm}$ .

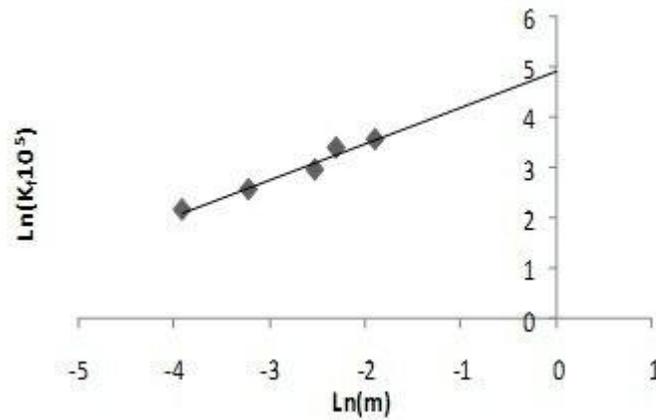


Figure 5.  $\text{Ln}(10^5 k_p)$  en fonction de  $\text{Ln}(m)$ .

*$\text{Ln}(10^5 k_p)$  versus  $\text{Ln}(m)$ .*

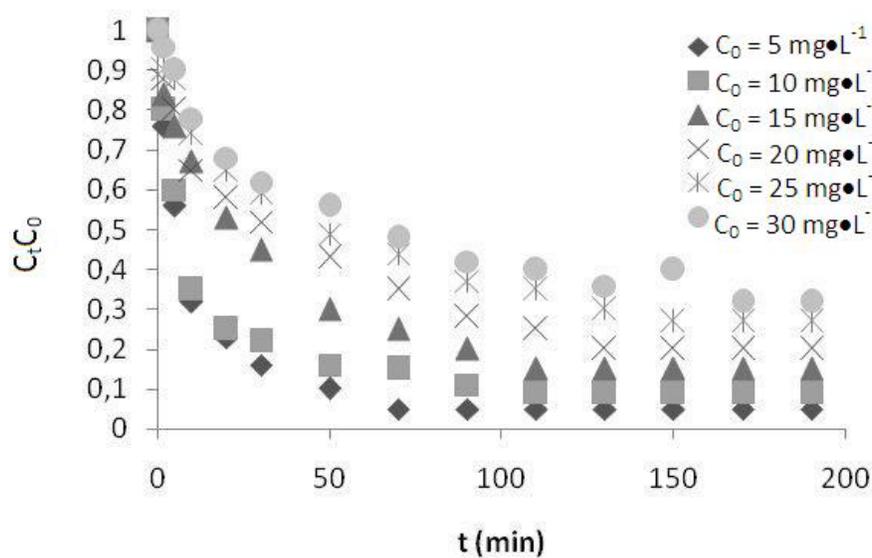


Figure 6. Effet de la concentration initiale en (RC) sur la cinétique d'adsorption

$m = 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8,5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $N = 461 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

*Effect of initial dye concentration on the kinetics adsorption*

$m = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8.5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $N = 461 \text{ rpm}$ .

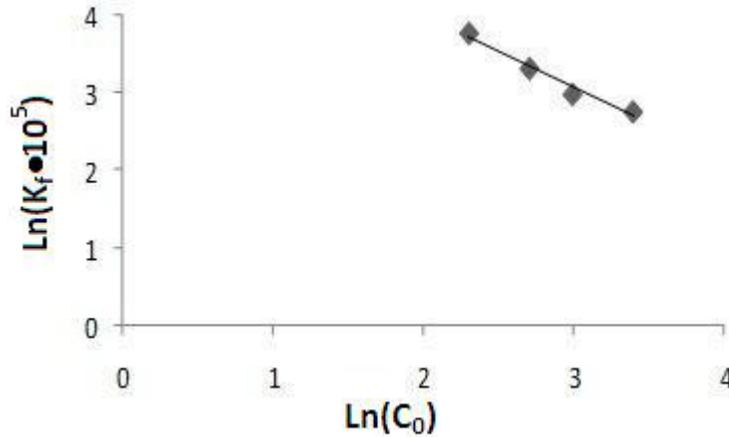


Figure 7.  $\text{Ln}(k_f \cdot 10^5)$  versus  $\text{Ln}(C_0)$ .  
 $\text{Ln}(10^5 k_f)$  versus  $\text{Ln}(C_0)$ .

avec les observations de GORDON (GORDON *et al.*, 1987; GORDON et EL GEUNDI, 1988).

#### 4.4 Effet de la granulométrie de l'argile

La figure 8 montre qu'une augmentation du diamètre du grain de la particule entraîne une diminution de la vitesse de transfert de matière (CHOY *et al.*, 2004).

À partir de la figure 9, la corrélation entre  $k_f$  et  $d_p$  est :  $k_f = 57,9 \cdot 10^{-5} d_p^{-0,071}$ .

Le résultat définitif et complet du calcul, par les différents modèles de  $k_f$  en fonction des paramètres opératoires testés, est porté dans le tableau 2.

D'autre part, dans le tableau 3, nous avons porté une comparaison entre nos résultats et ceux trouvés dans la bibliographie.

Il en ressort les remarques suivantes :

- Malgré la diversité des couples étudiés, l'ordre de grandeur de  $k_f$  se trouve dans la gamme de  $10^{-5}$  à  $10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;
- Pour certains couples colorant/adsorbant, une variation croissante de  $k_f$  avec  $m$  et, pour d'autres, une variation plutôt contraire, c'est-à-dire décroissante;
- L'effet de la concentration initiale en colorant est négatif : effet contraire à celui de la vitesse d'agitation;
- Le calcul de  $k_f$  par la méthode d'analyse adimensionnelle ne prévoit pas la variation de ce coefficient avec la concentration initiale et la masse d'adsorbant en solution. D'autre part,

les lois de la théorie de la couche limite stipulent que  $k_f$  est proportionnel au coefficient de diffusion du soluté dans le milieu environnant et des conditions d'écoulement autour des particules solides. Nous rendons cette variation avec  $C_0$  et  $m$  au gradient de concentration établi au début du processus d'adsorption. Malgré ce handicap par cette méthode, l'ordre de grandeur de  $k_f$  se trouve toujours dans la marge citée auparavant;

- La différence entre les valeurs de  $k_f$  calculées par les modèles I et II est très infime. Nous rendons ce résultat au terme  $m_s \cdot K_L / (1 + m_s \cdot K_L)$  qui est quasiment égal à 1 dans le cas du couple d'étude;
- On peut suggérer l'utilisation du modèle I pour la détermination expérimentale de  $k_p$  et ce, pour sa simplicité et sa rapidité.

## 5. CONCLUSION

Dans le présent travail, nous avons étudié la cinétique d'adsorption du rouge de Congo sur une argile naturelle en vue de concevoir un adsorbant industriel. Il a été démontré en premier volet que le temps d'adsorption optimal est de 30 min. pour une concentration d'argile en solution de  $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , une vitesse d'agitation minimale de  $700 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  et un diamètre moyen des particules de  $0,45 \text{ mm}$ . Dans ces conditions, le taux d'élimination de la matière polluante est supérieur à 90 %.

Le coefficient de transfert dans la couche limite externe a été déterminé. Ce coefficient varie avec la vitesse d'agitation,

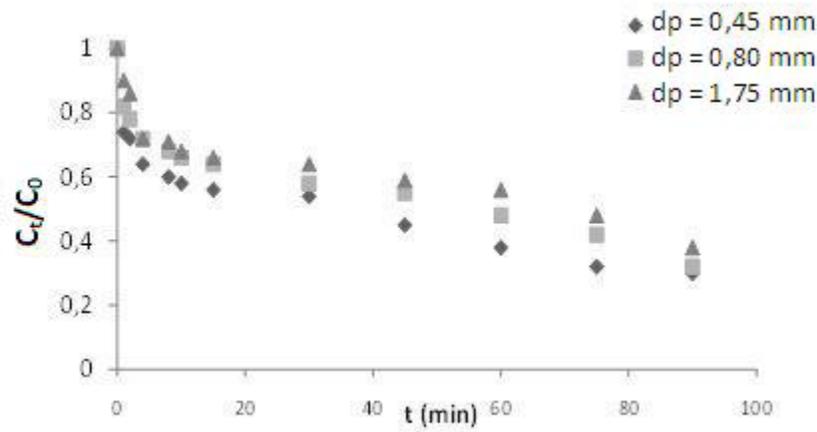


Figure 8. Effet de la granulométrie de la particule sur la cinétique d'adsorption du (RC)  
 $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8,5$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m = 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $N = 461 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .  
*Effect of particle size on the kinetics of (CR) dye adsorption*  
 $C_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8,5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $m = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $N = 461 \text{ rpm}$ .

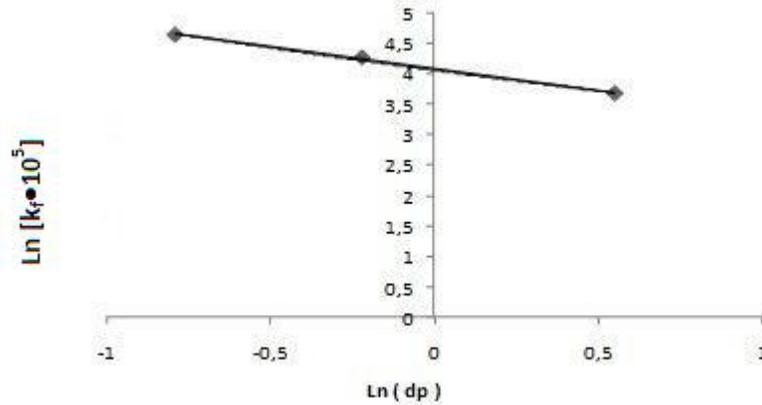


Figure 9.  $\text{Ln}(k_f \cdot 10^5)$  en fonction de  $\text{Ln}(dp)$ .  
 $\text{Ln}(10^5 k)$  en fonction de  $\text{Ln}(dp)$ .

Tableau 2. Résultats de calcul de  $k_f$  par les différents modèles ( $\times 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).  
 Table 2. Results of calculation of  $k_f$  by the different models ( $\times 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Soluté	Effet de	I	II	III	IV	V	
(RC)	N ( $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ )	207	1,90	1,94	1,90	2,60	4,00
		460	8,33	9,41	9,00	9,10	6,00
		684	16,30	21,3	21,00	22,00	7,50
	C <sub>0</sub> ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5	5,10	8,50	8,60	10,60	7,50
		10	4,90	7,95	8,00	9,10	7,50
		15	2,50	3,00	3,10	3,60	7,50
		20	2,65	3,20	3,30	3,30	7,50
		25	1,90	2,30	3,40	2,50	7,50
	m (g)	30	1,67	1,88	1,90	2,10	7,50
		0,02	0,80	0,80	0,90	0,95	7,50
		0,04	1,60	1,70	1,60	1,70	7,50
		0,08	2,80	3,10	3,00	3,18	7,50
		0,10	3,80	4,40	4,50	4,00	7,50
	dp (mm)	0,15	4,50	5,10	5,00	4,20	7,50
		0,45	0,28	0,33	0,40	0,41	28,00
		0,80	0,19	0,21	0,23	0,29	6,60
		1,75	0,11	0,11	0,12	0,12	5,00

**Tableau 3. Coefficient de transfert externe ( $k_f \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) : Comparaison avec la bibliographie.**  
**Table 3. External mass coefficient ( $k_f \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ): Comparison with the literature.**

Adsorbant	Domaine de validité	Soluté	Variable				Modèle	Référence
			N (tr•min <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mg•L <sup>-1</sup> )	m (g)	T (K)		
Tourbe	20 ≤ C <sub>0</sub> ≤ 1 000 mg•L <sup>-1</sup>	Telon Bleu	K <sub>1</sub> N <sup>0,26</sup>	K <sub>2</sub> C <sub>0</sub> <sup>-1,1</sup>	-	K <sub>3</sub> T <sup>5,5</sup>	I	GORDON et ALLEN(1980)
	100 ≤ N ≤ 600 rpm							
	291 ≤ T ≤ 353 K							
Épi de blé	75 ≤ C <sub>0</sub> ≤ 400 mg•L <sup>-1</sup>	BB 69	6,610 <sup>-4</sup> N <sup>1,223</sup>	0,734 C <sub>0</sub> <sup>-1,30</sup>	25,410 <sup>3</sup> m <sup>0,4</sup>	-	I	EL GEUND I (1990)
	75 ≤ N ≤ 600 rpm	BR 22	5,02 10 <sup>2</sup> N <sup>0,69</sup>	0,080 C <sub>0</sub> <sup>-0,83</sup>	5,0510 <sup>1</sup> m <sup>0,5</sup>	-		
	0,85 ≤ m ≤ 3,40 g							
Peau de canne à sucre	25 ≤ C <sub>0</sub> ≤ 300mg•L <sup>-1</sup>	AB 25	10 <sup>-3</sup> N <sup>0,993</sup>	9 C <sub>0</sub> <sup>-0,67</sup>	0,553 m <sup>-0,154</sup>	0,28T <sup>6,28</sup>	I	GORDON et al. (1987)
	100 ≤ N ≤ 600 rpm	AR 114	4 10 <sup>-3</sup> N <sup>0,897</sup>	22 C <sub>0</sub> <sup>-0,792</sup>	0,631 m <sup>-0,081</sup>	0,3 <sup>10</sup> T <sup>3,7</sup>		
	0,425 ≤ m ≤ 3,40 g	BB 69	1,4 10 <sup>-2</sup> N <sup>0,981</sup>	84 C <sub>0</sub> <sup>-0,644</sup>	3,28 m <sup>-0,19</sup>	0,1 <sup>10</sup> T <sup>4,9</sup>		
	293 ≤ T ≤ 353 K	BR 22	2 10 <sup>-3</sup> N <sup>1,19</sup>	128 C <sub>0</sub> <sup>-0,771</sup>	2,93 m <sup>-0,224</sup>	0,4 <sup>15</sup> T <sup>6,2</sup>		
Kaolinite	C <sub>0</sub> ≤ 50 mg•L <sup>-1</sup>	BM		10,59 C <sub>0</sub> <sup>-1,02</sup>			I	KAOUA et al. (1987)
	5 ≤ C <sub>0</sub> ≤ 30 mg•L <sup>-1</sup>			17,1 10 <sup>-5</sup> C <sub>0</sub> <sup>-0,66</sup>				
Bentonite	207 ≤ N ≤ 684 rpm	RC		1,26 10 <sup>-9</sup> N <sup>1,81</sup>			I	Ce travail
	0,02 ≤ m ≤ 0,15 g			26 10 <sup>-5</sup> m <sup>0,88</sup>				
	0,45 ≤ dp 1,75 mm			57,9 10 <sup>-5</sup> dp <sup>-0,71</sup>				

la concentration initiale en colorant, la masse d'adsorbant et la granulométrie. Malgré la diversité des couples étudiés, l'ordre de grandeur de  $k_f$  se trouve dans la gamme de 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-4</sup> m•s<sup>-1</sup>.

## NOMENCLATURE

A<sub>p</sub> : Aire d'échange (m<sup>2</sup>•m<sup>-3</sup>)  
 B : Constante  
 b : Constante de Langmuir (g•L<sup>-1</sup>)  
 C<sub>r</sub> : Concentration du soluté à l'intérieur de la particule (mg•L<sup>-1</sup>)  
 C<sub>0</sub> : Concentration initiale du soluté (mg•L<sup>-1</sup>)  
 C<sub>e</sub> : Concentration à l'équilibre (mg•L<sup>-1</sup>)  
 C<sub>s</sub> : Concentration du soluté à la surface externe du grain (mg•L<sup>-1</sup>)  
 C<sub>t</sub> : Concentration instantanée (mg•L<sup>-1</sup>)  
 D<sub>m</sub> : Coefficient de diffusion moléculaire (m<sup>2</sup>•s<sup>-1</sup>)  
 d<sub>p</sub> : Diamètre moyen des particules (m)  
 K<sub>L</sub> : Constante de Langmuir (L•g<sup>-1</sup>)  
 k<sub>f</sub> : Coefficient de transfert de matière externe (m•s<sup>-1</sup>)  
 k<sub>f</sub>\* : Coefficient de transfert de matière externe à l'équilibre (m•s<sup>-1</sup>)  
 m : Masse de l'adsorbant (g)  
 M : Masse molaire moléculaire du solvant (g•mol<sup>-1</sup>)

m<sub>s</sub> : Masse d'adsorbant en solution (g•L<sup>-1</sup>)  
 N : Vitesse d'agitation (tr•min<sup>-1</sup>)  
 P : Constante  
 q<sub>t</sub> : Quantité adsorbée à l'instant t (mg•g<sup>-1</sup>)  
 q<sub>e</sub> : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg•g<sup>-1</sup>)  
 r : Rayon à l'intérieur des particules (m)  
 T : Température (K)  
 t : Temps (s)  
 u<sub>t</sub> : Vitesse terminale (m•s<sup>-1</sup>)  
 V : Volume de la solution (L)  
 V<sub>m</sub> : Volume molaire (m<sup>3</sup>•mol<sup>-1</sup>)  
 φ : Facteur d'association solvant-colorant (pour l'eau φ = 2,26)  
 μ : Viscosité dynamique du fluide (kg•m<sup>-1</sup>•s<sup>-1</sup>)  
 υ : Viscosité cinématique (m<sup>2</sup>•s<sup>-1</sup>)  
 ρ<sub>p</sub> : Masse volumique de la particule (kg•m<sup>-3</sup>)  
 ρ : Masse volumique du fluide (kg•m<sup>-3</sup>)

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AHMED, A.A. et B.H. HAMEED (2010). Fixed bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.*, 175, 298-303.

- ALIAN, X., Z. SHOUYONG, Z. YIJIANG, L. XIAOPING et H. PINGFAN (2010). Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite. *Appl. Clay Sci.*, 48, 638-640.
- ALLEN, S.J. et B. KOUMANOVA (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *J. Univ. Chem. Technol. Metal.*, 40, 175-192.
- ALKAN, M., O. DEMIRBAS et M. DOGAN (2007). Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 101, 388-396.
- BAGANE, M. et S. GUIZA (2000). Élimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 25, 615-626.
- BAGANE, M. et S. GUIZA (2002). Étude du transport externe au cours de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle. *Entropie*, 242, 115-127.
- BALLAY, D. et J.-F. BLAIS (1998). Le traitement des eaux usées. *Rev. Sci. Eau*, N° spécial, 77-86.
- BHATNAGAR, A. et A.K. MINICHA (2006). Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water. *Indian J. Chem. Technol.*, 13, 203-217.
- BULUT, E., M. OZACAR et I.A. SENGIL (2008). Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo red onto bentonite. *J. Hazard. Mater.*, 154, 613-622.
- CHI, M.A. et R.A. EGGLETON (1999). Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 47, 174-180.
- CHI EL GEUNDI, M. (1997). Adsorbents for industrial pollution control. *Adsorp. Sci. Technol.*, 15, 777-787.
- CHOY, K.K.H., D.C.K. KO, C.W. CHUN, J.F. PORTER et G. Mc KAY (2004). Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *J. Colloid Interface Sci.*, 271, 284-295.
- COONEY, D.O. (1991). Determining external film mass transfer coefficient for adsorption columns. *AICHE J.*, 37, N°8, 1270-1274.
- EL GEUNDI, M. (1990). External mass transport processes during the adsorption of basic dyestuffs onto maize cob. *Adsorp. Sci. Technol.*, 7, 124-132.
- FURUSAWA, T. et J.S. SMITH (1973). Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12, 197-202.
- FURUSAWA, T. et J.S. SMITH (1973). Diffusivities from dynamic adsorption data. *AICHE J.*, 19, 401-405.
- GEANKOPLIS, C.J. (2003). *Transport processes and separation processes principles*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA.
- GHOSH, D. et K.G. HATTACHARYYA (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295-300.
- GIRARD, P. (1981). Les allergies aux colorants. *Schweiz Rundschau Med.*, Praxis, 70, 1891-1892.
- GORDON, Mc., B.J. MURAD et A. ALTEMIMI (1986). External mass transfer during the adsorption of various pollutants onto activated carbon. *Water Res.*, 20, 435-442.
- GORDON, Mc., M. EL GEUNDI et M.M. NASSER (1987). Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pith. *Water Res.*, 21, 1513-1520.
- GORDON, Mc., M. EL GEUNDI et M.M. NASSAR (1996). Pore-diffusion during the adsorption of dyes onto bagasse pith. *Proc. Safety Environ. Protec.*, INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS (Éditeur), Rugby, Royaume-Uni, 74, 277-288.
- GORDON, Mc. et M. EL GEUNDI (1988). External mass transport processes during the adsorption of dyes onto bagasse pith. *Water Res.*, 22, 1527-1533.
- GORDON, Mc. et S.J. ALLEN (1980). Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent of dyestuffs. *Can J. Chem. Eng.*, 58, 521-526.
- GUIZA, S. et M. BAGANE (2004). Equilibrium studies for the adsorption of dyes on natural clay. *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 29, 615-626.
- GUIZA, S., M. BAGANE, A.H. AL-SOUDANI et H. BEN AMOR (2004). Adsorption of basic dyes onto natural clay. *Adsorp. Sci. Technol.*, 15, 251-270.
- KAOUA, F., A. GAID et H. AIT AMMAR (1987). Cinétique d'adsorption du BM sur différents types d'argiles kaoliniques. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4, 581-587.

- KHARAB, A. et R.B. UENTHER (2006). *An introduction to numerical methods, a matlab approach*. Second Edition, Taylor and Francis Group, Chapman et Hall, CRC Press, USA, 608 p.
- KRIFA, F., A. AISSA, M. JERRAY et M. KALLEL (1990). Les colorants utilisés en Tunisie et leurs consommateurs : Étude clinique. *Rev. Fr. Allergol. Immunol. Clin.*, 30, 7-15.
- LIAN, L., L. GUO, C. GUO (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J. Hazard. Mater.*, 161, 126-131.
- MALL, I.D., C. SRIVASTAVA et N.K. AGARWAL (2006). Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes Pigm.*, 60, 210-223.
- MATHEWS, A.P. et W.J. WEBER (1976). Physical, chemical wastewater treatment. *AICHE J.*, 73, 91-98.
- NEVINE, K.A. (2008). Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, 223, 152-161.
- ÖZDEMİR, Y., M. DOĞAN et M. ALKAN (2006). Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 96, 419-427.
- PERINEAU, F., J. MOLINIER et A. GASET (1983). Adsorption de colorants cationiques sur le déchet lainier de carbonisage. *Water Res.*, 17, 559-567.
- RADCLIFF, D.F., L.J. LENG et G. THOMAS (1982). Direct measurement of external mass transfer in packed sorbent beds. *AICHE J.*, 28, 344-442.
- RANZ, W.E. et W.R. MARSHALL (1952). Evaporation from drops. *Chem. Ing. Progr.*, 48, 141-146.
- REYAD, A.S. et M.F. TUTUNJI (2003). Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Appl. Clay Sci.*, 24, 111-120.
- RODRIGUEZ, A., J. GARCIA, G. OVEJEROG et M. MESTANZA (2009). Adsorption of anionic dyes on activated carbon from aqueous solution: Equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, 172, 1311-1320.
- SCHOONHEYDT, R.A. et C.T. JOHNSTON (2006). *Surface and interface chemistry of clay minerals*. Dans : Development in Clay Science. F. BERGAYA, B.K.G. THENG et G. LAGALY (Éditeurs), Elsevier, Amsterdam, vol. 1, pp. 87-113.
- TIEN, C. (1994). *Adsorption calculations and modelling*. Butterworth-Heinemann Series, Chemical Engineering, Oxford, UK, 244 p.
- TREYBAL R.E (1981). *Mass transfer operations*. 3<sup>e</sup> édition, Mc Graw-Hill, New York, 35 p.
- UDDIN, M.T., M. RAKUNUZZAMAN, M.M. KHAN et M.A. ISLAM (2009). Adsorption of MB from aqueous solution by jakfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: Fixed bed column study. *J. Environ. Manage.*, 60, 3443-3450.
- VIMONSES, V., B. JIN, C.W. CHOW et C. SAINT (2009a). Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide. *J. Hazard. Mater.*, 171, 941-947.
- VIMONSES, V., L. SHAMOMIN, B. JIN, C.W.K. CHOW et C. SAINT (2009b). Adsorption of Congo red by three Australian kaolins. *Appl. Clay Sci.*, 43, 465-472.
- ZOHRE, S., S.G. ATALLAH et A. MEHDI (2010). Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. *Int. J. Resour. Environ. Eng.*, 2, 16-28.