REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

MEMOIRE de fin d'étude de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés et d'environnement

Thème

Elimination d'un colorant basique par une biomasse

Propsée et dérigée par
Dr YOUS.R
Pr CHERIFI. H

Présenté par
Toumi Fares
Slimani Mohamed

Septembre/2020

Dédicace 1

Slimani Mohamed

Je dédie ce mémoire a ma mère et a mon Père Allah yarhmo ,
A Ma Femme Halima , et a mes enfants seddik ,Asmaa, Mohamed amine, amani.
A mes deux promoteurs Dr YOUS.R et Pr CHERIFI H
A monsieur le président de l'assemblée populaire de la commune de Médéa Ahmed iyekhlef et le vis président sidehmed Akaba qu'ils nous a aidez à suivre mes études pour la première fois dans mon carrière professionnelle.
A mes proches amis sans exceptions en citant Farés Brahim,toufik, , Messoud,…etc.
A mes camarades de la spécialité GPE
A mes enseignants supérieur de l'université de Médéa.
A mes collègue de travail.

Dédicace2

Toumi Fares

Je dédie ce mémoire a mes Parents ma mère que Dieu la conserve pour nous et mon père qui nous à quitter cette année Rabi Yerhamo ..à ma chère tante Salima qui nous a quitter précédemment en mois de septembre
A mes frères Amine ,Yasser ,et Yacine
A mes proches amis sans exceptions en citant ;Ryane,Sirine,samia,Asmaa,Brahim,toufik,yasser,mohamed,islam saleh ,abdellah,Hamza,Youcef, Messoud,…etc
A mes camarades de la spécialité GPE
A mes anciens enseignants que ce soit du primaire, du moyen ,du secondaire ,ou de l'enseignement supérieur de Blida et Médéa
A tout la famille Toumi ,Hamouda et Haider

Remerciement

En premier lieu, je remercie le bon DIEU le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour mener à terme ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon promoteur de mémoire Madame YOUS Radia, pour tout le temps qu'elle a m'a consacré, sa confiance qu'il m'a accordée, ses compétences scientifiques et ses encouragements permanents m'ont beaucoup aidé et je tiens à elle adresser l'expression de ma profonde reconnaissance.
Sans oublie ma co-promoteur Professeur CHERIFI Hakima

Je tiens à remercier vivement, Dr. SEDDARI S et Dr. KHALLADI R pour le grand l'honneur qu'elles m a fait en acceptant de jugé se modeste travail. Mes profondes salutations.

Je remercie Madame Farhat Chef département de Génie des procédés ainsi que Monsieur le Doyen, Je les remercie de nous accueillir à l'Université de Médéa.

Je remercie tous les enseignants du département de Génie des procédés et tous les gens de cette merveilleuse wilaya.

ملخص

يتكون عملنا في دراسة آلية امتزاز الصبغة المستخدمة على نطاق واسع في صناعة النسيج ، وهي الفوشين ألساسي على الكربون المنشط الذي يتم الحصول عليه من قشور الرمان. نتائج حركية االمتزاز للفوشين ألساسي على الفحم تم إجراءها من قبل,

لقد تم استخدام نماذج نقل الحركة والكتلة العامة لتصميم آلية االمتزاز، مثل نموذج االنتقال غلى سطح الجسيمات، داخل الجسيمات والتفاعل الكيميائي. بعد ذلك حاولنا تحديد نموذج االنتقال االنسب الذي يحدد مكان االمتزاز. تستخدم النماذج المختارة على نطاق واسع في االدراسات ، وهي: نماذج من الرتبة الأولى والحركية من الدرجة الثانية. نموذجان النتقال الكتلة الخارجي ونموذجين لالنتقال داخل الجسيمات. يوضح تحليل النتائج أن امتزاز الفوشين ألساسي على الكربون المنشط يحدث بسرعة ، بعد 100 دقيقة من التالمس تم الحصول على قدرة امتصاص قصوى تبلغ 198 مغ /غ.

يمثل نموذج الدرجة الثانية واالنتقال داخل الجسيمات عملية االمتزاز.
الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط ، الفوشين ألساسي ؛ تصميم ؛ نقل الكتلة.

Résumé

Notre travail consiste à étudie le mécanisme d'adsorption d'un colorant très utilisé dans l'industrie textile à savoir la fuchsine basique sur le charbon actif issus des écorces de grenade. Les résultats de la cinétique d'adsorption de la fuchsine basique sur le charbon sont déjà faits.

Différents modèles ont été utilisées, des modèles de diffusion globales, tel que le modèle de diffusion dans le film, dans les particules et de réaction chimiques. Par la suite nous avons tenté de définir les modèles diffusionnels qui permettent de confirmer ou d'infirmer l'étape limitante dans le processus d'adsorption. Les modèles choisis sont très utilisées dans littérature à savoir : Les modèles de la cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Deux modèles de transfert de masse externe et deux modèles de diffusion intraparticulaire. L'analyse des résultats montre que adsorption la fuchsine basique sur le charbon actif se fait rapidement, au bout de 100 min de contact pour une capacité d'adsorption maximale de 198 mg /g.

Le modèle du pseudo second ordre et la diffusion intraparticulaire représente le processus d'adsorption.

Mots clés : charbon actif ; fuchsine basique ; modélisation ; transfert de masse.

Abstract

Our work consist at the studie of the adsorption mechanism of a dye widely used in the textile industry, that is basic fuchsin on the activated carbon obtained from pomegranate peels. The results of the adsorption kinetics of basic fuchsin on the activated carbon have already been made.

Different models were used, global diffusion models, such as the diffusion model in film, in particles and chemical reaction. Subsequently we tried to define the diffusion models which make it possible to confirm or infirm the limiting step in the absorption process. The models chosen are widely used in literature, namely: Models of pseudo- first order and pseudo-second order kinetics. Two models of external mass transfer and two models of intraparticular diffusion. The Analysis results shows that basic fuchsin adsorption on activated carbon takes place rapidly, after 100min of contact for a maximum adsorption capacity of 198 mg/ g.

The pseudo second order model and intraparticle diffusion represents the adsorption process.

Keywords: activated carbon, basic fuchsin; modelization ; mass transfer

Liste des figures

FigureI.1: Azobenzène……..**8**

Figure I.2: Anthraquinone……**9**

Figure I.3: Indigo…….....**9**

Figure I.4: xanthène……...**10**

Figure I.5: Formule générale d'un colorant phtalocyanine……...**10**

Figure I.6: Ortho nitro phénol……**11**

Figure II.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface……**16**

Figure II.2: Classification des isothermes de la l'adsorption……**19**

Figure II.3 :grenadier……..**28**

Figure III.1 : cinétique d'adsorption de la fuchsine basique sur le charbon actif **30**

Figure III.2 : Modèle de diffusion dans le film……..**31**

Figure III.3 : modèle de diffusion dans les particules……....**32**

Figure III.4 : modèle de reaction chimique……**...32**

Figure III.5: cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption de la FB……....**34**

Figure III.6 : cinétique du pseudo seconde ordre d'adsorption de la FB…… **..34**

Figure III.7 modèle de diffusion externe…….**36**

Figure III.8: modèle de Boyd…….... **..37**

Figure III.9 : Représentation du Modèle de diffusion intra-particulaire selon Weber et Morris……...…**38**

Figure III.10 : Representation du le modèle d'Urano et Tachikawa……..**39**

Liste des tableaux

Tableau I.1: Types de pollution industrielle des eaux et leur impact sur le milieu naturel……..**3**

Tableau I.2: Procédé de traitement des effluents textiles……...**6**

Tableau I.3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes…….**7**

Tableau II.1 : comparaison entre la l'adsorption chimique et physique……..**15**

Tableau III.1 : Paramètres caractérisant le modèle global d'adsorption……...**33**

Tableau III.2 : paramètres caractérisant le modèle cinétique premier ordre seconde ordre pour l'adsorption de la fuchsine basique**…….35 Tableau III.3 :** paramètres caractérisant le modèle de transfert de matière externe……..**37**

Tableau III.4 : Paramètres caractérisant le modèle Webre et Morris, Urano et Tachikawa pour l'adsorption de la FB**…….39**

Nomenclature

Abréviations

FB: fuchsine basique

Lettres Latines

A: Constantes de Redlich-Peterson

B: Constantes de Redlich-Peterson

b: Constante de Langmuir relative à l'énergie de biosorption (L/mg)

b_s: Constante de Sips(L/mg)

C_0: Concentration initiale du polluant(mg/L)

C_0:Concentration résiduelle initiale du polluant(après adsorption) (mg/L) C_e

: Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/ L)

D: Coefficient de diffusion intra particulaire d'Urano et Tachikawa (cm^2/mn)

D_1: Densité apparente (g/cm^3)

d_p : Diamètre moyen des particules (cm)

K_{ads}: Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir(mg /L) $^{-1}$

k_d : Constante de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution

K_F : Constante de Freundlich associée à la capacité maximale de biosorption.

K_W : Coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire de Weber ($mn^{-1/2}$) k1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre(mn^{-1})

k_2: Constante de vitesse de pseudo second ordre (g/mgmn) m : Masse de biosorbant(g)

n_F : Constante de Freundlich associée à l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant. n_s : Constante de Sips

q_e : Quantité de soluté adsorbée à équilibre par unité de masse de biosorbant(mg/g)

qt: Capacité maximale de biosorption (mg/g)

q_t : Quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l' instant t(mg/g)

Sommaire

Résumé en arabe I

Résumé en français II

Abstract III

Liste des figures..... IV

Liste des tableaux V

Nomenclature VI

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I

1. Pollution Industrielle de l'Eau.....3

1.1.L'eau en Algérie 3

1.2.Les différents types de pollution industrielle et leur impact 3

1.3. Lutte contre la pollution industrielle des eaux.....6

2.Généralités sur les colorants…….7

2.1.Définition……...…….....8

2.2.Classification des colorants 8

2.2.1.Classification Chimique...…….…..9

2.2.2.Classification tinctoriale……...…….……11

**2.3.Utilisation et application des colorants.. ** ……...……..…12

2.4.Impact des colorants sur l'environnement et la santé …….……13

Chapitre II

1.Généralités sur l'adsorption.....…14

1.1Définition……14

1.2.Avantages de l'utilisation des adsorbants…...……..……14

1.3. Types de l'adsorption……..……14

1.3.1.la chimisorption…….14

1.3.2.La physisorption……15

2.Description du Mécanisme d'adsorption……..16

3.Facteurs influençant l'adsorption……..17

4.Isothermes de l'adsorption…….17

5.Classification des isothermes……..18

6.Modèles d'isothermes……..20

6.1.Isotherme de Langmuir……...… 20

6.2.Isotherme de Freundlich…….….20

6.3.Isotherme de Sips…….…….21

6.4.Isotherme de Redlich-peterson…….....22

7.Modélisation des cinétiques de la adsorption……22

7.1..mécanismes chimiques…….22

7.1.1..Modèle de pseudo premier ordre……22

7.1.2.Modèle de pseudo-second ordre……...……23

7.2..Mécanisme physique…….…..23

7.2.1. Modèle de Weber et Morris…….…24

7.2.2.Modèle d'Urano et Tachikawa…….24

7.2.3.Modèle de Boyd…….25

7.2.4.Modèle de diffusion intra-particulaire……25

8. Généralité sur le Charbon Actif ……..26

8.1. Introduction…….26

8.2. Charbon actif…….……..26

8.3.Généralités sur la grenade et le grenadier…….27

8.3.1.Introduction ……..27

8.3.2. Origine…….....27

8.3.3. Origine du Grenadier cultivé……..27

8.4. Dénomination communes……...28

8.5. Arbre de grenadier……..28

Chapitre III

1.Modélisation des cinétiques de l'adsorption…….…29

1.1Introduction…….…..29

2. Etude cinétique……...29

3. Modèle globale d'adsorption…….30

3.1 Modèle de diffusion dans le film…….….31

3.2 Modèle de diffusion dans les particules …….31

3.3. Modèle de reation chimique…….....32

4. Modèles cinétiques …….……33

4.1 Modèle de pseudo premier ordre……33

4.2. Modèle de pseudo seconde ordre ……..34

5.Modèle de transfert de matière externe……36

6..Modèle de transfert de matière intra-particulaire …….37

6.1. Modèle de Morris et Weber……....37

6.2. Modèle d'Urano et Tachikawa……...38

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQE

Introduction générale

L'eau est un capital vital et une richesse commune d'une humanité croissante.

Il est donc important de préserver ce liquide précieux et agir contre toutes sortes de contaminations affectant cette ressource épuisable.

Le développement prodigieux de l'activité industrielle, la diversité de ses domaines d'opérations, la production de nouveaux corps de synthèse ignorée de la nature font de l'industrie un générateur redoutable, puissant et diversifié de pollution.

L'industrie textile rejette dans l'environnement une quantité considérable d'eau, d'une composition chimique très complexe. En effet, les effluents de bains de teinture sont caractérisés par des pH extrêmes (acides ou alcalins), une température très élevée, une grande concentration en matière colorante, elle est considérée par conséquent, parmi les secteurs industriels contemporains les plus polluants [1].

Le rejet massif des colorants et adjuvants utilisés par les industries textiles dans le milieu naturel, est une menace d'une grande ampleur pour l'environnement non seulement à cause de leur aspect inesthétique mais aussi de leur impact sur la faune et la flore aquatique. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire aux normes de conformité internationales de plus en plus restrictives [2].

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées et testées dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la précipitation, l'échange d'ions, les procédés membranaires, etc.

Néanmoins, la plupart de ces techniques demandent des coûts d'exploitation très élevés ce qui a encouragé le développent d'autres méthodes concurrentes [3].

Parmi ces méthodes, les procédés combinés ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et récalcitrants ne pouvant pas être traitées par les méthodes classiques.

Dans ce contexte, le processus chimique, qui est la bio-adsorption, est utilisé dans cette étude.

Cette étude réside dans l'utilisation de charbon actif issu d'écorces de grenade en raison de leur grande capacité d'adsorption. Ces déchets sont utilisés comme sorbant d'un biomatériau pour le traitement des effluents teints.

A cet effet, nous avons subdivisé notre mémoire en deux parties :

La première partie de cet mémoire est consacrée à une étude bibliographique de la pollution des eaux industrielles et de son impact sur l'environnement. Passez ensuite en revue les propriétés des colorants, leurs formulations chimiques et leur impact sur l'environnement et la santé. Ensuite, nous verrons également les généralités sur l'adsorption et les différents modèles utilisés pour décrire le mécanisme d'adsorption.

La deuxième partie est consacrée à l'étude du mécanisme d'adsorption de la fuchsine basique par le charbon actif. En commençant par une étude globale de diffusion suivie par l'utilisation de différents modèles de transfert de masse : modèle externe de Boyd, modèle externe de Weber et Morris, modèle Urano et Tachikawa, modèle de diffusion interne de Weber et Morris et modèles cinétiques de premier et second ordre. Une comparaison basée sur le coefficient de régression (R^2).

En fin Notre étude se termine par une conclusion générale

1. Pollution Industrielle de l'Eau

1.1.L'eau en Algérie

La gravité des problèmes d'envasement des barrages, les changements climatiques, l'exploitation irrationnelle et la pollution font que la quantité d'eau utilement mobilisée est beaucoup plus réduite.

L'Algérie occupe actuellement un rang mondial important parmi les pays touchés par le stress hydrique et s'il n'y aura pas de démarches réelles et plus efficaces, elle souffrira encore plus à l'horizon 2020/2025 [4].

1.2.Les différents types de pollution industrielle et leur impact

L'utilisation de l'eau dans l'industrie implique dans la plupart du temps sa pollution, puisqu'elle entre en contact avec différents produits aux différentes phases au cours des procédés. Les sous-produits de fabrication et les pertes de matières premières sont présents dans les rejets à l'état dissous, en suspension (plus ou moins dispersées).

Le tableau I.1 ci-dessous résume les différents types de pollution industrielle des eaux et leur impact sur le milieu naturel.

Tableau I.1: Types de pollution industrielle des eaux et leur impact sur le milieu naturel [5]

Types de pollution	Impact sur le milieu naturel
Pollution insoluble	
Phase polluante solide (minérale et/ou organique) :	
-Débris grossiers	-nuisances esthétiques
- matières en suspension	-Dépôt de sédimentation
-Matières non colloïdales	-Diminution de la photosynthèse

Phase polluante (organique) : -non dispersée -dispersée (emulsion)	-diminution du transfert d'oxygène
Pollution soluble	

Pollution de nature minérale : -acidité ou basicité - oxydants ou réducteurs (chro*mates, cyanures,..)* - sels toxiques (métaux lourds : cu,pb, zn,..) - formes minérales de l'azote (ammonium, nitrites, nitrates) et de phosphore (phosphates)	-toxicité aigüe entrainant une mortalité rapide -toxicité différée par bioaccumulation (troubles du métabolisme des espèces) -eutrophisation : prolifération surabondante d'algue, toxicité.
pollution de nature organique : -biodégradable -non biodégradable -formes organiques de l'azote (urée) et du phosphore - substances toxiques (phytosanitaires, hydrocarbures aromatiquespolycycliques hap, composés phénols….)	-consommation de l'oxygène dissous (mortalité des poissons par asphyxie) -contamination des chaines trophiques -eutrophisation (déséquilibre de l'écosystème, altération de la qualité de l'eau) -toxicité à long terme (trouble de la reproduction des espèces)
Pollution thermique	-diminution de l'oxygène dissous, modification de l'écosystème.

Pollution microbiologique	-présence de germes pathogènes et de virus dangereux pour l'homme et les animaux.

1.3. Lutte contre la pollution industrielle des eaux

Les actions préventives servent à agir avant que la pollution ne soit produite mettant à l'esprit le but de produire mieux tout en polluant moins. Ceci est possible par :

- Des réaménagements internes, destruction et séparation des réseaux d'assainissement, recyclage et réutilisation des eaux.
- Des modifications du processus de fabrication par ceux qui nous assurent une meilleure gestion de l'eau (minimiser les quantités utilisées) et une bonne maitrise de la pollution émise visant à réduire les flux polluants basée sur une analyse des bilans de matières.

1.4. Technique de traitement des eaux contaminées

Les actions curatives consistent en une réduction, voire élimination des polluants d'un rejet pour permettre à l'industrie de recycler l'eau pour la réutilisation ou l'évacuer dans le milieu naturel sans risque de toute sorte d'atteinte à celui-ci. Mais, du fait que la plus part des rejets industriels ne renferment pas un seul polluant ou des polluants d'une même phase, leurs traitements sont d'autant plus complexes que ces rejets les ont.

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives :

- La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques.
- La deuxième étape se divise en trois types : Biologique, Chimique et Physique[6-9].

Tableau I.2: Procédé de traitement des effluents textiles

Procédé	**Technique**
Procédé physico-chimique	Coagulation-Floculation Electro-coagulation
Procédé Biologique	Traitement anaérobie Traitement aérobie
Procédé Chimique	Hydrogénation catalytique Techniques d'oxydations avancées
Procédé Physique	Adsorption Techniques membranaires

2.Généralités sur les colorants

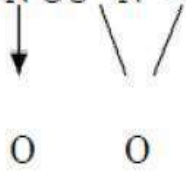
2.1Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène,…etc.).

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée.

Le tableau I.3 représente les groupes chromophores et auxochromes **[**10-6].

Tableau I.3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	*Groupes auxochromes*
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino $-NH_2$)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino $-NHCH_3$)
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino $-N(CH_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro ($-NO_2$ OU =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH_3, -COOH, $-SO_3H$.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I^-)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br^-)
Azoxy (-N=N OU –N - N-) 	Chloro (Cl^-)

2.2.Classification des colorants

Depuis la découverte de la mauvéine par Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés. Nous en dénombrons aujourd'hui plus de 10 000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification [11,12].

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects [8] :

- La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore;
- La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

2.2.1.Classification Chimique

Le classement des colorants, selon leur structure chimique, repose sur la nature du groupement chromophore [9].

-Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau et les azoïques dispersés et à mordant non- ioniques insolubles dans l'eau.

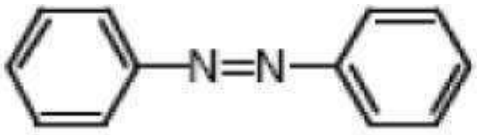


Figure I.1 : Azobenzène

-Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques.
Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

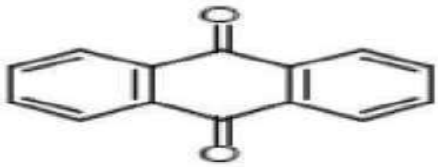


Figure I.2 : Anthraquinone

-Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie ainsi que dans des diagnostiques médicales [15,16].

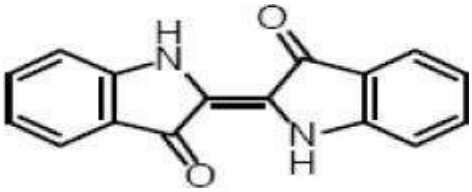


Figure I.3 : Indigo

-Les colorants xanthènes

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines



Figure I.4 : Xanthénes

-Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc…).

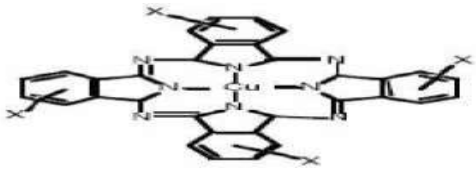


Figure I.5 : Formule générale d'un colorant phtalocyanine

-Les colorants nitrés etnitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

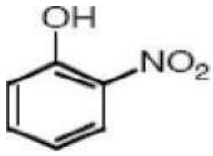


Figure I.6 : Ortho nitro phénol

2.2.2.Classification tinctoriale

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaine d'application, en se basant sur le groupe auxochrome.

❖ **Colorants àmordant**

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou les complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques outriphénylméthanes

❖ **Colorants acides ou anioniques**

Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

❖ **Colorants basiques ou cationiques**

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques

❖ **Colorants directs**

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates) et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. . Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant liée à la structure plane de leur molécule.

❖ **Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou denim.

❖ **Colorants azoïques insolubles**

Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.

❖ **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides

❖ **Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture, à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer

2.3.Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [17] :

- L'industrie textile;
- L'industrie de matières plastiques (pigments);

- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments);
- L'industrie pharmaceutique (colorants);
- L'industrie des cosmétiques;
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires); Dans l'imprimerie (encre,papier

2.4.Impact des colorants sur l'environnement et la santé

Les rejets d'eau fortement chargés en colorants dans l'écosystème causent une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique [18,19]. En effet, les industries textiles et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques nuisibles pour la santé comme certains colorants azoïques cancérigènes et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

En outre, leur présence dans les systèmes aquatiques, même à de faibles concentrations, réduit la pénétration de la lumière et possède un effet néfaste sur la photosynthèse.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [20-22]

Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques.

Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [23].

1.Généralités sur l'adsorption

1.1Définition

L'adsorption correspond à l'utilisation des matériaux naturel et biologiques, tels que les dérivés de déchets agricoles [2,24], ayant un grand potentiel d'élimination des composés toxiques non biodégradables dans notre environnement par adsorption.

Au cours de ce processus des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats ou solutés) se fixent sur une surface solide (adsorbant ou substrat) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques ou chimiques.

A titre d'exemple, beaucoup de travaux sont rapportés dans la littérature, concernant l'utilisation des adsorbants issus de sous-produits agricoles tels que les déchets du café [25], paille de soja[26], déchet de thé [27], la sciure [28], cendres volantes [29], épis de maïs [30], pour la sorption de différents polluants de l'eau usée.

1.2.Avantages de l'utilisation des adsorbants

Les adsorbants offrent plusieurs avantages, car ils ont :

- Une meilleure capacité de fixation des polluants;
- Une disponibilité dans la nature;
- Ne nécessitant pas beaucoup d'équipements;
- Ne produisant pas de déchets notables;

1.3. Types de l'adsorption

Il existe deux types d'adsorption qui se différent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature : la chimisorption et la physisorption

1.3.1.la chimisorption

La chimisorption résulte d'une réaction chimique entre les molécules de adsorbant et la surface du soluté [31,32]. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40–200 KJ/mol[33].

Elle est favorisée à température élevée [34,35]. Le processus est généralement irréversible et lent [36], et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [37].

1.3.2.La physisorption

La physisorption se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) [38,39] avec des énergies comprises entre 5 et 40 Kj/mol [40]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [41-43].

Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique de l'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée. Le tableau II.1 ci-dessous regroupe les principales différences entre ces deux types d'adsorption.

Tableau II.1 : comparaison entre l'adsorption chimique et physique

Type paramètre	Chimiosorption	Physisorption
Nature de liaison	Chimique	Physique ou liaison de Van Der Waals
Type de formation	Formation en monocouche	Formation en mono et multicouches
Température du processus	Elevée	Basse
Cinétique d'adsorption	Lente	Rapide indépendante de la température
Energie d'adsorption	Faible	Elevée
Désorption	Difficile	Facile
Réversibilité	Réversible et irréversible	Réversible

2.Description du Mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant le soluté (d'adsorbât) vers une phase solide (adsorbant ou adsorbant) avec rétention de soluté à la surface de adsorbant se déroule en trois étapes figure (II.1)[44].

- Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté au sein de la solution à la surface externe des particules.

- Diffusion interne : Le transfert de matière interne a lieu dans le fluide remplissant les pores; En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

- Diffusion en surface : les molécules du soluté diffusent sur la surface interne des pores, en migrant d'un site actif à l'autre tout en restant à l'état adsorbé.

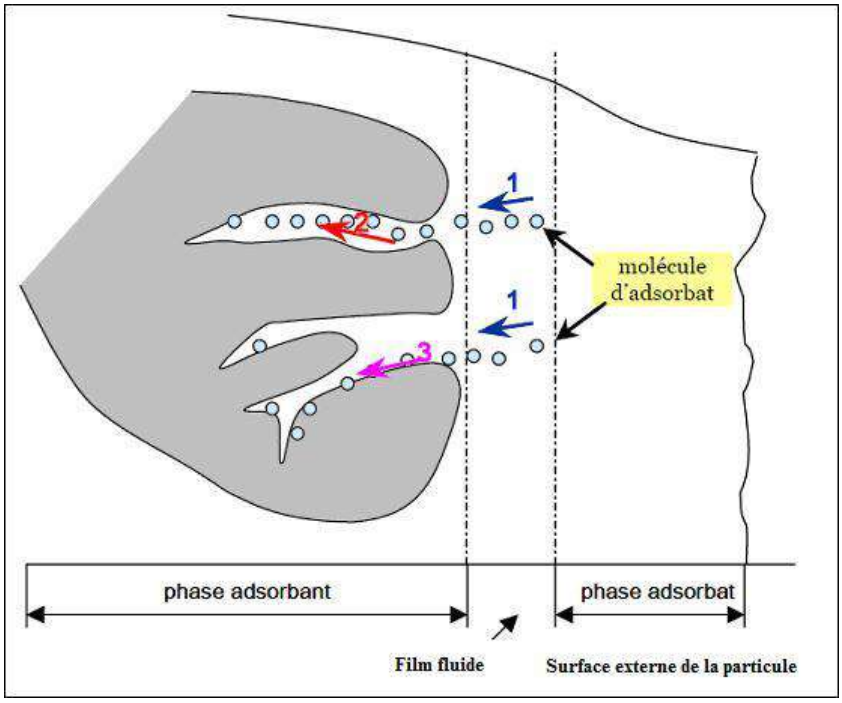


Figure II.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain

1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

3.Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un soluté (adsorbât), dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont

- **Nature du adsorbant :** Les caractéristiques de adsorbant sont : origine, polarité, volume poreux, surface spécifique ; granulométrie etpH

- **Nature du soluté :** Les caractéristiques d'un soluté sont : le poids moléculaire, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, le point d'ébullition et solubilité.

- **Caractéristiques physico-chimiques de la solution** : Le phénomène d'adsorption dépend également des paramètres de fonctionnement du procédé tels que les concentrations de adsorbant et de l'adsorbât, la température, la vitesse d'agitation, la granulométrie et le pH de la solution àtraiter.

4.Isothermes de l'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe reliant, à une température fixée, la quantité de soluté adsorbée par la masse initiale d'adsorbant (m) à la concentration résiduelle (C_e) en solution à l'équilibre. Cette dernière permet :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par unsoluté.
- D'identifier le type d'adsorption.
- De choisir le adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention ded'adsorbât.

La quantité de soluté adsorbée ou la capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par l'équation suivante

$$qe = \frac{(Co - Ce).V}{m} \qquad (II.1)$$

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de adsorbant à l'équilibre (mg/g) V : Volume de la solution (L)

C_0: Concentration initiale du polluant (mg/L)

C_e: Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/ L)

m: Masse de adsorbant(g)

5.Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption peuvent être classées en cinq catégories [45]. Ces différentes formes d'isothermes sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et l'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente au niveau de l'échantillon analysé. La figure (II.2) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

- **Isotherme de type I**

Les isothermes de type I (dites de Langmuir) correspondent en général à la adsorption monocouche sur des surfaces microporeuses de diamètre inférieur à 20 A°.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand la quantité adsorbée ne varie plus avec la concentration, la pente de l'isotherme est constante.

- **Isotherme de type II**

Les isothermes de type II sont caractéristiques d'une adsorption multicouche sur des surfaces macroporeuses de diamètre supérieur à 500 A°.

La forme S est sigmoïdale et présente un point d'inflexion, ce qui indique l'existence d'au moins de deux mécanismes d'adsorption. En effet, cette dernière se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

- **Isotherme de type III**

Les isothermes de type III indique la formation de couches polymoléculaires au début de la adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. La adsorption se fait sur des sites préférentiels ou les forces d'attraction sont les plus intenses.

- **Isotherme de type IV**

Les isothermes de type IV se produisent sur des adsorbants mésoporeux de diamètre compris entre 20 et 500 A°. L'existence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbât à la surface du adsorbant. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

- **Isotherme de type V**

Les isothermes de type V traduisent l'existence d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

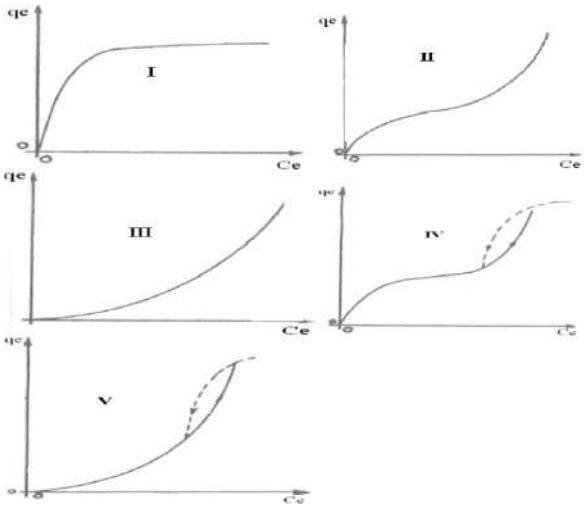


Figure II.2: Classification des isothermes de l'adsorption

6.Modèles d'isothermes

6.1.Isotherme de Langmuir

L'isotherme deLangmuir,proposéeen1918[46],repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Fixation d'une seule molécule par site; d'où La adsorption se produit en monocouche.
- Absence d'interaction entre molécules de sites adjacents.

L'énergie d'adsorption est constante et indépendante de la surface couverte [47].

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation (II.2) suivante:

$$qe = \frac{qmbCe}{1+bCe} \quad \text{(II.2)}$$

Avec :

qe :quantité de soluté adsorbée par unité de masse adsorbant à l'équilibre (mg/g)

qm : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

Ce :concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

b : constante de langmuir relative à l'énergie d'adsorption (l/mg)

6.2.Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926[46], repose sur les hypothèses ci-dessous, modèle utilisé dans le cas d'un adsorbant ayant une surface hétérogène (sites d'adsorption énergiquement différents). La adsorption se produit en multicouche.

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante

$$qe = Kf(Ce^{\frac{1}{nF}}) \quad \text{(II.3)}$$

Avec :

qe: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de adsorbant à l'équilibre (mg/g)

KF : Constante de Freundlich associée à la capacité maximale d'adsorption.

nF : Constante de Freundlich associée à l'affinité du soluté vis-à-vis de adsorbant.

Ce: Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

La linéarisation de l'équation (II.3) est obtenue par passage en échelle logarithmique (II.4):

Lnqe= ln KF+ 1/nFlnCe (II.4)

nF: Constante de Freundlich décrit le type d'isotherme, en effet l'isotherme est :

- linéaire de type C pour (1/nF)= 1
- concave de type S pour (1/nF)>1
- convexe de type L pour (1nF)/<1
- de type H pour (1nF/)<<1.

6.3.Isotherme de Sips

L'isotherme de Sips à trois paramètres ou l'isotherme de Langmuir-Freundlich a été présentée en1948 [48].Cette dernière a été développée pour décrire les systèmes d'adsorption hétérogènes.

n_s: Constante de Sips, facteur d'hétérogénéité du système. L'hétérogénéité du système provient soit du solide, soit du soluté ou bien des deux à la fois [49].

Les caractéristiques de l'isotherme de Sips peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle $R_s$ou facteur de séparation [50] défini par l'équation:

$$Rs = \frac{1}{(1+bsCo)^{ns}} \quad \text{(II.5)}$$

Avec :

Co :concentration initiale du polluant (mg/l)

6.4.Isotherme de Redlich-peterson

L'isotherme de Redlich-Peterson est une forme hybride des deux modèles Freundlich et Langmuir, ce modèle à trois paramètres a été présenté en1959 [51]. Il peut également être appliqué pour une adsorption sur des solides tant homogènes qu'hétérogènes [52,53]. L'équation du modèle est la suivante :

$$qe = \frac{ACe}{1+BCe^{(B)}} \quad \text{(II.6)}$$

quand beta tend vers 0, ce modèle s'approche de l'isotherme de freundlich

quand beta tend vers 1, , l'isotherme est similaire à celle de Langmuir [54]

7.Modélisation des cinétiques de la adsorption

Afin d'évaluer les paramètres de la réaction, une modélisation des cinétiques d'adsorption s'avère indispensable pour l'indentification des mécanismes (mécanisme chimique et mécanisme physique) contrôlant la vitesse d'adsorption. Trois modèles sont utilisés pour corréler les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des systèmes considérés, à savoir les modèles de pseudo- premier ordre, pseudo-second ordre et de la diffusion intra particulaire[55,56]

7.1..mécanismes chimiques

7.1.1..Modèle de pseudo premier ordre

Pour une cinétique de pseudo-premier ordre, Lagergren [57] a proposé en 1898 l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K1(qe - q) \quad \text{(II.7)}$$

Après L'intégration de l'équation (II.7) et l'application des conditions aux limites de : t=0 q=0 et à t=t et q=qt

L'équation (II.7) donne l'expression (II.8) ci-après :

$$Ln(qe-qt)=ln\ qe-K1.t \quad \text{(II.8)}$$

Avec :

qe : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de adsorbant à l' instant t (mg/g) k1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (mn^{-1}).

7.1.2.Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre ou modèle de Ho et Mckay [58] s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo premier ordre pour de nombreux adsorbants. Sa forme non linéaire est donnée par l'équation (II.9):

$$dq/dt = \mathrm{K2(qe - q)^2} \qquad \text{(II.9)}$$

Après L'intégration de l'équation (II.9) et l'application des conditions aux limites de : t=0 q=0 et à t=t q=qt

L'équation (II.9) donne l'expression linéaire (II.10) ci-après :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{\mathrm{k2\,qe^2}} + \left(\frac{1}{\mathrm{qe}}\right).\mathrm{t} \qquad \text{(II.10)}$$

Avec :

qe : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de adsorbant à l' instant t (mg/g) k_2: Constante de vitesse de pseudo second ordre (g/mg mn).

7.2..Mécanisme physique

Les modèles établis respectivement par Morris et Weber [56] et Urano Tachikawa [59] pour la diffusion interne dans le but de sélectionner le ou les modèles les mieux adaptés aux mécanismes physique intervenant dans la l'adsorption des adsorbats .

7.2.1. Modèle de Weber et Morris

Le modèle de la diffusion interne ou intra particule est proposé par Weber et Morris (1963) [60]. Ils considèrent que l'évolution de la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carré du temps ($t_{1/2}$) et la droite doit passer par l'origine. Dans le cas contraire, la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique d'adsorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués [61, 62].

L'équation de diffusion intra particulaire est exprimée sous la forme suivante :

$$qt=-Kwt1/2+A1 \quad \text{(II.11)}$$

Avec :

q_t: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de adsorbant à l' instant t(mg/g)

K_W: Coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire de Weber ($mn^{-1/2}$) A_1: Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite (mg/g)[31]

7.2.2.Modèle d'Urano et Tachikawa

Ce type de modèle est proposé par Urano et Tachikawa(1991) [59] La vitesse de transfert d'une substance diffusant à travers une aire de section S est proportionnelle au gradient de concentration à ce niveau, suivant les deux équations de Fick :

$$J =-D\ gradC \quad \text{(II.12)}$$

Cette équation s'applique quand le gradient de concentration ne change pas pendant le processus.

L'équation (II.11) est en général utilisée sous sa forme simplifiée [60,64,65]

$$F(qt/qe)=(1-f^2(t)) \quad \text{(II.13)}$$

En traçant Ln $(1 - {}^2(t))$ en fonction de *t*, la pente de la droite obtenue conduit à la valeur du coefficient de diffusion D.

Avec :

q_t: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de adsorbant à l' instant t (mg/g)

q_e: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de adsorbant à l'équilibre (mg/g)

d_p : Diamètre moyen des particules (cm)

D : Coefficient de diffusion intra particulaire d'Urano et Tachikawa (cm^2 /mn)

7.2.3.Modèle de Boyd

L'équation de la cinétique de Boyd est donnée par :

$$F = 1 - [(6/\pi 2)\exp(-Bt)] \quad \text{(II.14)}$$

F : fraction du soluté adsorbé à l'instant t ; F est donné par : F=qt/qe

L'expression de la cinétique de Boyd peut être représentée par :

$$Bt = - 0{,}4977 - \ln (1-F)$$

Si la courbe tracée de Bt = f(t) est une droite qui passe par l'origine, on conclura que le processus de sorption est gouverné par la diffusion intraparticulaire.

Les droites obtenues ne passent pas par l'origine ce qui confirme une fois encore que la diffusion du colorant dans les pores (feuillets) du charbon actif utilisé n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption

7.2.4.Modèle de diffusion intra-particulaire

La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra- particulaire

$$q = kp\ t^{1/2} + c \quad \text{(II.15)}$$

Où :

kd : constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire (mg/g min 1/2)

C : constant

8. Généralité sur le Charbon Actif

8.1. Introduction

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX siècle furent développés les charbons actifs. La première guère mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées

En 1945, sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles ; en 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. Actuellement l'adsorbant le plus couramment utilisé et le plus connu est le charbon actif

8.2. Charbon actif

Le charbon actif est historiquement parlant le premier matériau adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé dans l'Egypte antique. C'est un composé obtenu par calcination de bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe, et en général tout composé organique. Il est souvent caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération.

8.3.Généralités sur la grenade et le grenadier

8.3.1.Introduction

Les fruits du Grenadier (*Punica granatum L*) ainsi que ses graines, son écorce et ses fleurs sont utilisés depuis très longtemps par différentes civilisations anciennes qui lui ont attribués plusieurs vertus.

Les études modernes montrent que le régime alimentaire est le moyen le plus évident pour maintenir le corps en bonne santé, et prévenir contre les différentes maladies. Parmi les aliments qui présentent des propriétés nutritifs très intéressantes on peut citer la grenade, en effet elle possède des effets antioxydants très élevé, ainsi que plusieurs propriétés thérapeutiques, en relation avec la composition chimique riche en tanins et en polyphénols

La grande partie de ses composés chimiques se trouve en outre dans l'écorce et les pépins qu'on considère comme déchets. l'étude et l'évaluation de ces derniers ont été récemment un sujet intéressant pour les scientifiques qui ont démontré leur efficacité dans la prévention et la lutte contre les maladies chroniques les plus fréquentes.

8.3.2. Origine

La partie phylogénétique du Grenadier se trouve selon les derniers travaux des botanistes et pomologues, dans toute la région qui englobe l'Iran, l'Afghanistan et la Transcaucasie orientale, où s'observe une multitude de formes spontanées et de variétés cultivées [66].

En Asie Mineure dans la région méditerranéenne, ainsi qu'en Afrique de Nord, l'espèce se serait naturalisée à la suite d'une très ancienne culture, et de sa dispersion par les oiseaux [66].

8.3.3. Origine du Grenadier cultivé

La culture du Grenadier est considérée comme une domestication d'une espèce sauvage, elle n'a pas débuté dans la zone méditerranéenne comme on le supposait encore récemment, mais elle a pris naissance en Asie occidentale à l'époque préhistorique, son extension dans l'antiquité vers l'Occident (zone méditerranéenne) d'abord, puis vers l'Inde et la Chine. [66]

8.4. Dénomination communes

- En Algérie et en pays arabes :نامرلا

- En France: Arosse, Balaustier, Granatier, Grenadier,Migranier.

- En Allemagne: Balluster, Echter, Gemeine grante,Granat,

- Granatbaum,Margaretenblum.

- En Angleterre: Carthaginian-apple, Dwarf Pomegranate, Pome granat, Pomegranate.

- En Espagne: Granado,Mangrano.

- En Flamand:Granaatboom.

- En Italie: Granata, Granato, Melograno, MePagrana.

- Au Japon: Zakuro.

Au Portugal: Granatbaum, Româ, Romanzeiro,Romazeira

8.5. Arbre de grenadier

Le grenadier se présente comme un petit arbre de3à4m.dehauteur,donnant de nombreux rejets, on le trouve plus souvent sous forme de cépée, qu'avec une tige unique. Les rameaux sont grêles, parfois épineux. [66].



Figure II.3 : Grenadier

Il croît majoritairement dans toute la région méditerranéenne, de façon spontanée ou cultivée. [67].

1.Modélisation des cinétiques de l'adsorption

1.1Introduction

Afin d'étudier la cinétique de l'adsorption des colorants cationiques sur charbon actif, nous avons utilisé des résultats de la cinétique d'adsorption de la fuschine basique sur le charbon actif issu de la grenadine déjà fait au années passé, des mécanismes chimiques et physiques ont été évalués, tels que modèle de diffusion dans le film ,modèle de diffusion dans les particules ,modèle de réaction chimique ,pour savoir le mécanisme globale de déplacement du colorant dans les pores de l'adsorbant. Par la suite nous avons essayé de faire une étude plus fine, en etudiant des modéles pseudo-premiér ordre, pseudo-second ordre , le modèle de Weber et Morris externe , modèle de boyd, et les modèles de Weber et Morris interne et Urano, Tachikawa . L'analyse des résultats de l'application de ces différents modèles nous permettra de déterminer l'étape principale qui impose le mécanisme d'adsorption.

Tous les résultats expérimentaux ont été exprimés de manière générale sous forme de capacité d'adsorption « q » que nous définissons comme suit :

$$q = \left(\frac{C_0 - C}{m} \right) V \qquad \text{(III.1)}$$

Posant CB = m/v, l'équation (VI.1) devient alors :

$$q = \frac{C_0 - C}{C_B} \qquad \text{(III.2)}$$

2. Etude cinétique

L'étude cinétique de l'adsorption du magenta basique et acide sur le charbon actif est exploitée en comme suivant :

Déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre, ainsi que les capacités d'adsorption à l'équilibre pour chaque colorant.

Modéliser cette cinétique en vue de déterminer les paramètres cinétiques de l'adsorption, à savoir les constantes de vitesse d'adsorption, et la participation du transfert de masse dans le mécanisme d'adsorption.

Les résultats obtenus de l'étude cinétique de l'adsorption de la Fuschine basique sur le charbon actif sont illustrés sur la figure III.1

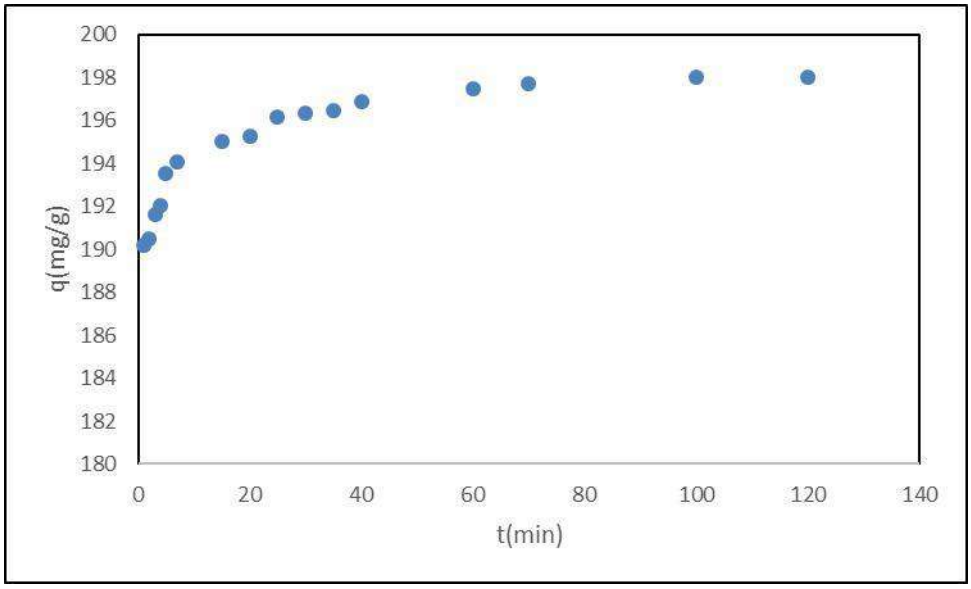


Figure III.1 : cinétique d'adsorption de la fuchsine basique sur le charbon actif.

Les résultats obtenus de l'étude cinétique sont illustrés sur la figure III.1. Nous constatons que l'adsorption la fuchsine basique sur le charbon actif se fait rapidement, au bout de 10min de contact la quantité adsorbée atteint 90 mg /g. Ce temps d'adsorption rapide suivie d'un temps relativement long durant lequel le processus d'adsorption continu jusqu'à atteindre un palier constant (l'équilibre). La capacité d'adsorption à l'équilibre est d'ordre 98 mg /g après 100min de contact.

3. Modèle globale d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre les objectifs visés. L'étude de la cinétique est donc d'une grande importance pour définir l'efficacité d'un process. Lors de réactions fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de réaction. Trois étapes peuvent être citées et appliquées à la récupération de la fuchsine basique par le charbon actif de grenadine

3.1 Modèle de diffusion dans le film:

Le tracé de la courbe ln(1-F) en fonction du temps pour la fuchsine basique en notre possession nous a permis d'accéder aux valeurs des coefficients de transfert de masse dans le film.

Ce dernier étant mis en valeur par l'équation suivante:

$$-\ \mathrm{In}(1-F) = K_f t$$

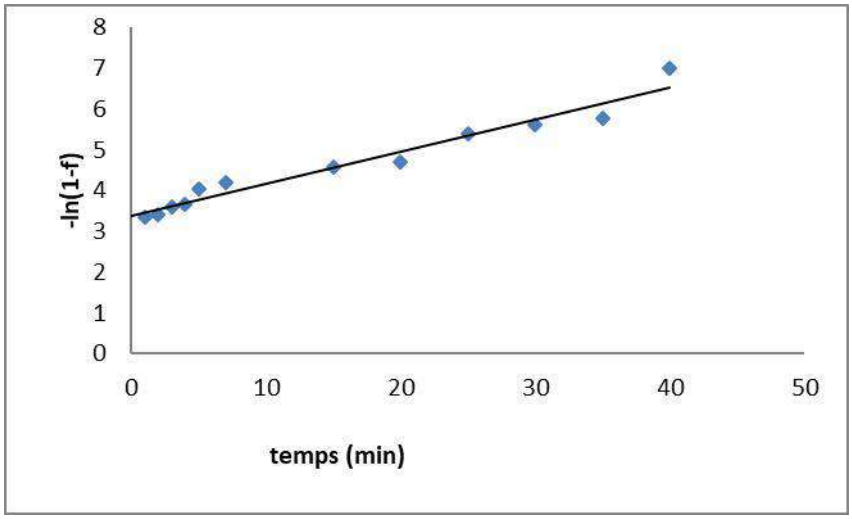


Figure III.2 : Modèle de diffusion dans le film

La variation de ln(1-F) en fonction du temps est linéaire , d'où la pente de la droite est le coefficient de transfert Kf,

3.2 Modèle de diffusion dans les particules :

Le tracé de la courbe (1−F)2/ 3+2(1−F)en fonction du temps pour la fuchsine basique en notre possession nous a permis d'accéder aux valeurs des coefficients de transfert de masse dans le film.

Ce dernier étant mis en valeur par l'équation suivante:

$$1-3(1-F)^{2/}\ 3+2(1-F)=k_p\ t$$

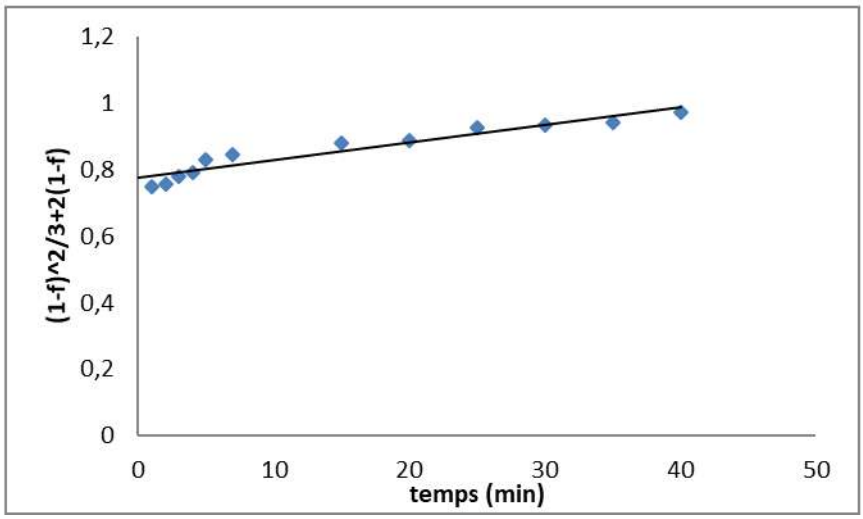


Figure III.3 : modèle de diffusion dans les particules

La variation de (1−F)2/3+2(1−F)en fonction du temps est linéaire , d'où la pente de la droite est le coefficient de transfert Kp,

3.3. Modèle de reation chimique:

Le tracé de la courbe (1−F)1/3 en fonction du temps pour la fuchsine basique en notre possession nous a permis d'accéder aux valeurs des coefficients de transfert de masse dans le film.

Ce dernier étant mis en valeur par l'équation suivante:

$$1-(1-F)^{1/3}=k_c t$$

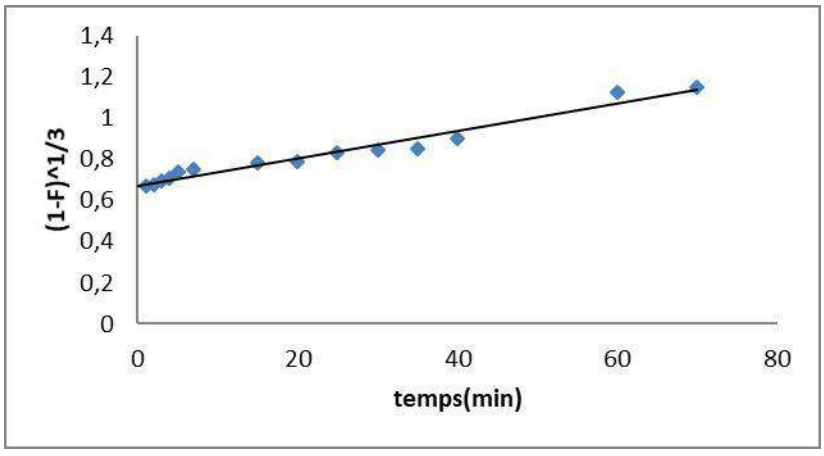


Figure III.4 : modèle de reaction chimique

La variation de (1−F)1/3en fonction du temps est linéaire , d'où la pente de la droite est le coefficient de transfert Kc,

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1 ci-dessous.

Tableau II1.1 : Paramètres caractérisant le modèle global d'adsorption

Le modèle de diffusion dans le film		**Le modèle de diffusion dans les particules**		**Le modèle de réaction chimique**	
$k_f(min^{-1})$	R^2	$K_p(min^{-1})$	R^2	$k_c(min^{-1})$	R^2
0.058	0.96	0,004	0.92	0.004	0.96

La lecture de ces résultats montre que les valeurs de K sont de même ordre pour la réaction chimique et la diffusion dans les particules, tandis que la comparaison entre les valeurs des coefficients de corrélation montre que la diffusion est mieux représentative par la diffusion dans le film et la réaction chimique.

Dans un souci de faire une étude un peu plus fine concernant la diffusion, et afin de trouver l'étape limitante du processus d'adsorption, nous avons attelé a des modèles cinétiques, des de diffusion externe, et des modèles de diffusion interne

4. Modèles cinétiques

La vérification de la validité de ces deux modèles cinétiques, de pseudo premier ordre équation et de pseudo pseudo-second ordre équation aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique, peuvent être effectués, en traçant respectivement les fonctions $\ln(qe - qt) = f(t)$ et $\left(\frac{t}{qt}\right) = f(t)$

4.1 Modèle de pseudo premier ordre

Ce modèle est Validé si les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0,9 et que les valeurs des capacités maximales de l'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs mesurées expérimentalement. Traçons la courbe correspondant à l'équation du pseudo premier ordre pour chaque instant t, les résultats obtenus ont été exprimés sous forme de figure (III.5)

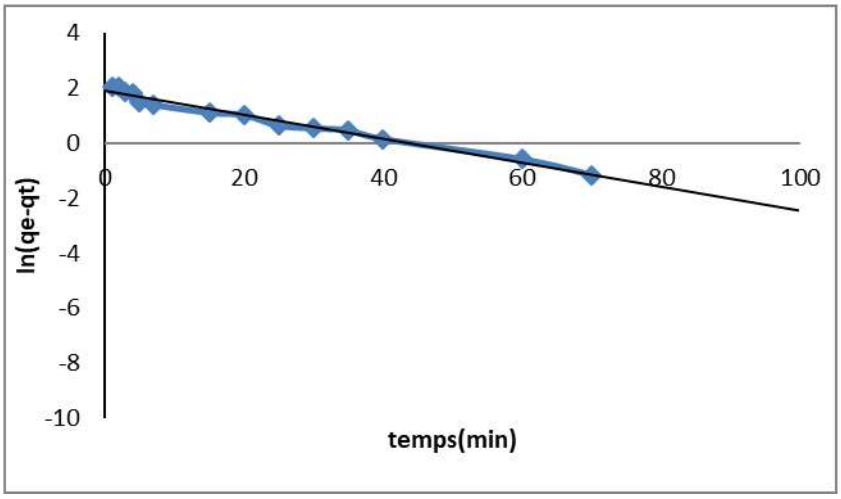


Figure III.5: cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption de la FB

4.2. Modèle de pseudo seconde ordre

Nous allons supposer que la réaction est du pseudo- deuxième ordre et en vérifiant la linéarité de l'équation du pseudo-second ordre. Les résultats obtenus sont schématisés par la figure III.6.

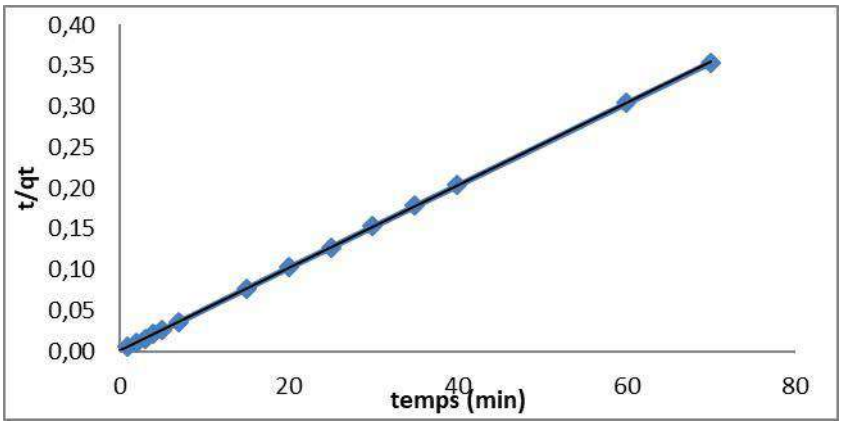


Figure III.6 : cinétique du pseudo seconde ordre d'adsorption de la fuchsine basique.

De cette figure, il apparaît que les réactions d'adsorption due la fuchsine basique sur le charbon actif issu du grenadine soit du pseudo-deuxième ordre.

Le tableau III.2 rassemble les valeurs des paramètres des deux modèles trouvées

Tableau III.2 : paramètres caractérisant le modèle cinétique premier ordre, seconde ordre pour l'adsorption de la fuchsine basique**.**

Pseudo premier ordre		**Pseudo second ordre**	
K_1(mg/g.min^{-1})	-0.062	K_2(min^{-1})	0.05
R^2	0.98	R^2	0.99
Qe(exp)	198 ,028	Qe(exp)	198,028
Qe(cal)	0 ,52	Qe(cal)	197,02

Le tableau récapitule les valeurs de paramètres des équations de modèle premier ordre ,seconde ordre , à savoir

- Le coefficient de corrélation(R2),
- la constante de vitesse de pseudo-premier ordre k1,
- la capacité maximale adsorbée calculée qe (cal)
- la capacité maximale adsorbé expérimentale qe (exp).

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de pseudo-premier ordre ne répond pas au modèle Lagergren. Ceci est confirmé par la divergence des valeurs de la quantité absorbée expérimentale et la quantité obtenue par le modèle en traçant ln (qe-qt) =f(t) .

La représentation graphique du cinétique de pseudo seconde ordre , montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre. En effet, les coefficients de corrélation calculés sont plus près de l'unité R^2>0,99 et la valeur de la capacité d'adsorption expérimentale sont très proche à celle obtenue par ce modèle

Nous concluons que l'adsorption de la fuchsine basique sur le CA suit une cinétique du pseudo-second ordre.

5.Modèle de transfert de matière externe

Pour estimer l'influence de la résistance externe, nous avons déterminé le coefficient de transfert de masse externe en émettant l'hypothèse que cette étape du processus n'est pas négligeable et nous l'avons calculé aux premiers instants de contact solide liquide (pente à l'origine quand tX 0). Deux modèles mathématiques de transfert de masse externe sont étudiés. Le premier est celui de Weber et Morris.

Le tracé de la courbe C/C0 en fonction du temps pour la fuchsine basique [figureIII.7] en notre possession nous à permis d'accéder aux valeurs des coefficients de transfert de masse externes β.

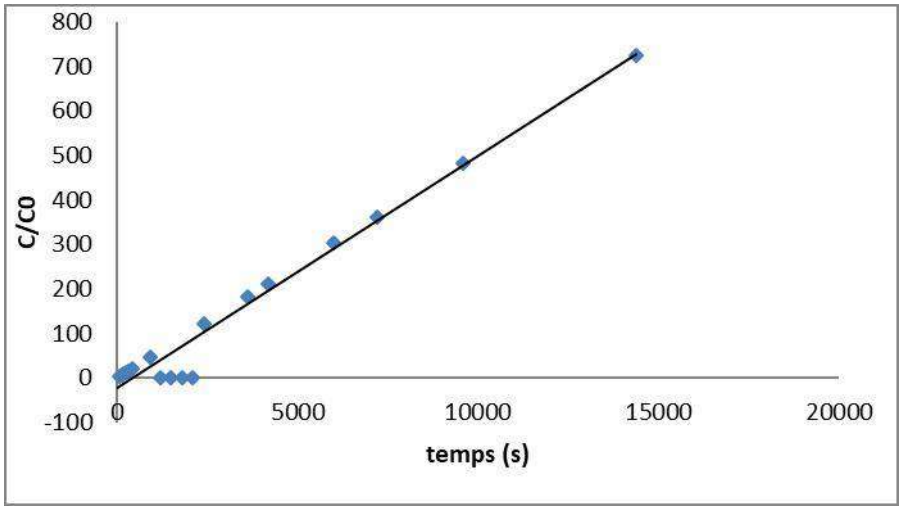


Figure III.7 modèle de diffusion externe

L'utilisation de la pente de la première partie nous a permis de déterminer les valeur de coefficient de transfert de masse externe β. Les paramètres du modèles sont regroupées dans le tableau III.2.

Le deuxième modèle adopté pour le transfert de masse externe est celui de **Boyd**. Ce modèle permet de tracer Bt en fonction du temps représenté sur la figure (III.8), où Bt est une fonction mathématique de la valeur (q /qe).

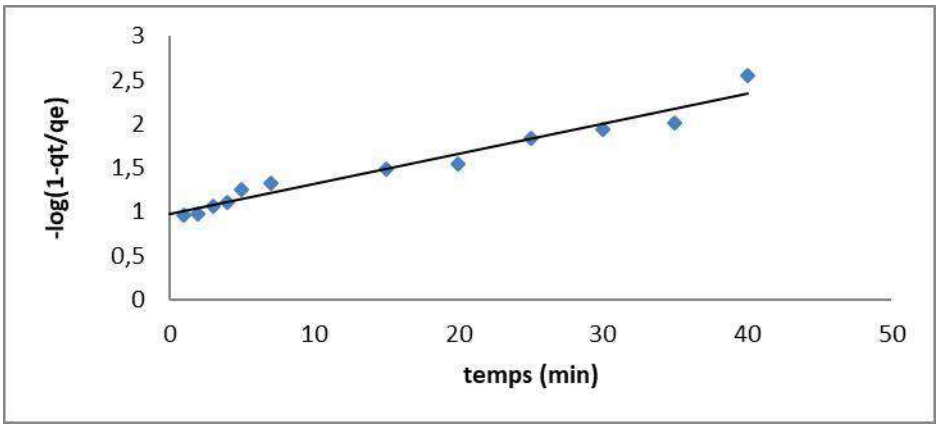


Figure III.8: modèle de Boyd

La pente de la partie linéaire pour chaque colorant a été utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion effectif Di (cm^2 / s). La valeur de diffusion effective Di est t donnée dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : paramètres caractérisant le modèle de transfert de matière externe**.**

	Le modèle de Weber et Morris		**Le modèle de Boyd**	
	β(cm/s)	R^2	$D_i(cm^2/s)$	R^2
	$1,97 . 10^{-7}$	0.97	$3,02.10^{-10}$	0.96

6..Modèle de transfert de matière intra-particulaire

Afin d'étudier la diffusivité de la fuchsine basique sur le charbon actif, nous avons appliqué deux modèles de diffusion intra particulaire aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique.

6.1. Modèle de Morris et Weber

Dans cette présente étude, l'évolution de la capacité de fixation de la fuchsine basique sur le CA en fonction de la racine carrée du temps à été présentée comme un exemple (figure).

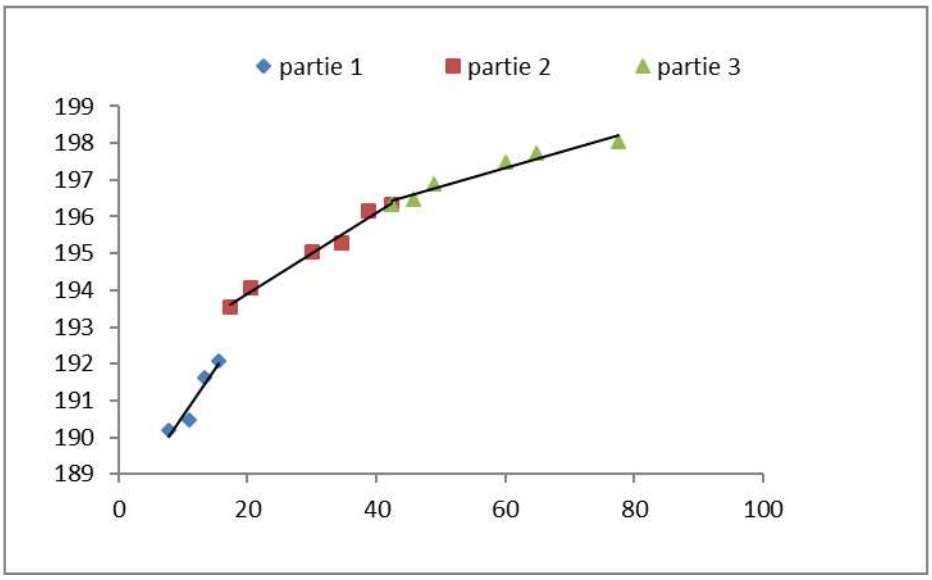


Figure III.9 Représentation du Modèle de diffusion intra-particulaire selon Weber et Morris

Pour toutes les variations des C, nous remarquons l'apparition d'une phase linéaire, en effet, La courbe révèle une caractéristique linéaire qui indique que la fuchsine basique est lentement transportée par le phénomène de diffusion intra-particulaire dans les pores du l'absorbant et enfin, cette dernière est retenue à l'intérieur des pores ,dans la deuxième phase le système tend vers l'équilibre**.**

Les valeurs des coefficients de diffusion ainsi que les coefficients de corrélations sont calculés par la linéarisation dans les trois phases linéaires décrites .Les résultats trouvées sont regroupées dans le tableau (III.4)ci-dessous.

6.2. Modèle d'Urano et Tachikawa

Un autre modèle de Urano et Tachikawa [permet de calculer le coefficient de diffusion intraparticulaire Du en traçant log(1- (q/qe)²)en fonction du temps. La figure (III.10) montre cette variation.

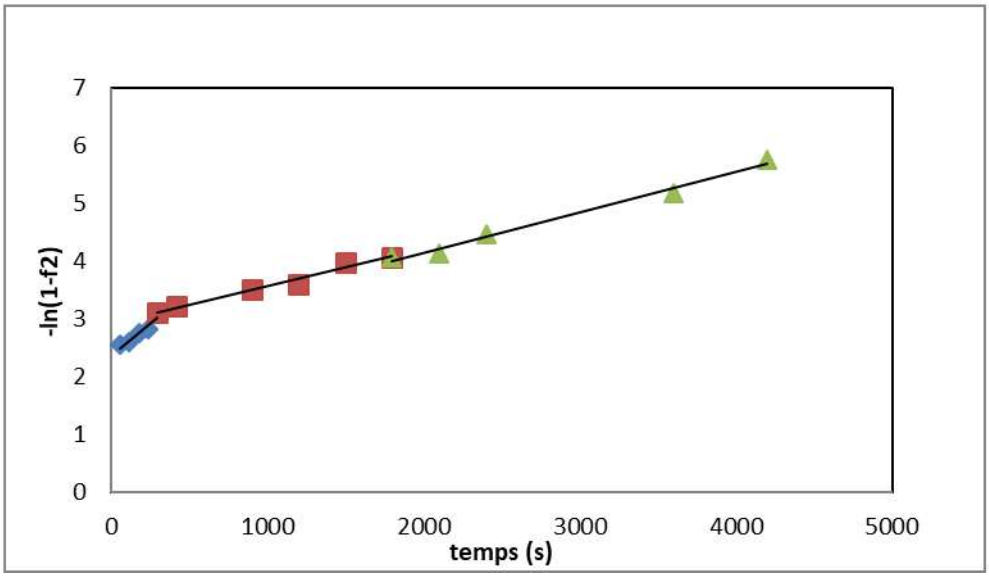


Figure III.10 : Representation du le modèle d'Urano et Tachikawa

La représentation graphique du modèle permet de le deviser en trois parties. La détermination des pentes de ces parties permet de calculer les coefficients de diffusion pour chaque étape. Les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire calculés et regroupés dans le tableau (III. 4)

Tableau III.4 : Paramètres caractérisant le modèle Webre et Morris,Urano et Tachikawa pour l'adsorption de la FB**.**

	Le modèle de Weber et Morris interne		**Le modèle d'Urano et Tachikaoua**	
	D_W (cm^2/s)	R^2	D_U(cm^2/s)	R^2
(Phase 1)	$5.31.10^{-11}$	0.92	$0,22.\ 10^{-10}$	0.91
(Phase 2)	$2.45.10^{-12}$	0.98	$0,603\ .10^{-11}$	0.97
(Phase 3)	$1.06.10^{-13}$	0.95	$0,703\ .10^{-11}$	0.99

les droites obtenues dans le cas de modèle de Weber et Morris ne passentpas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion des pores n'est pas la seule étape limitante du

phénomène de l'adsorption. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse de l'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intra-particulaire.

Le coefficient de corrélation R^2 est supérieur à 97,2% dans la seconde phase , ceci indique que le processus est régi par la diffusion intra-particulaire dans cette phase.

Pour le modèle Urano et Tachikawa les résultats obtenue dans le tableau montrent que les valeurs des coefficients de corrélation sont supérieures à 97,85% dans la deuxième et la troisième phase , ce qui montre la fiabilité de ce modèle. En effet, D diminue en augmentant la concentration initiale du polluant. Ce phénomène est probablement dû aux interactions soluté – soluté, créant ainsi un encombrement stérique.

L’objectif de ce travail est l'étude de la cinétique d'absorption pour la dépollution des solutions aqueuses synthétiques chargées en colorant. Le procédé physique s‘est axé sur l’élimination d'un colorant cationique, la fuchsine basique par adsorption sur un charbon actif, extrait de l'écorce de grenade.

L’étude cinétique de la fuchsine basique sur le charbon actif, nous a permis de constater que la capacité d’adsorption à l’équilibre est d’ordre 198 mg /g après 100 min de contact.

Par ailleurs, nous avons tenté de définir le mécanisme d’adsorption de la fuchsine basique dans les pores du charbon actif. En outre les différents modèles utilisés, nous a permis d’aboutir aux constatations suivantes :

- Il apparait que le modèle cinétique et le modèle dans le film représente bien le processus dans le cas d’étude d’une manière globale.

- la cinétique est contrôlée par le modèle pseudo-second ordre.

- Les modèles de diffusions utilisés nous a permet de confirmer ou d’infirmer le premier résultat. Il s’agit en fait de déterminer l’étape limitante dans le processus en utilisant les modèles de Weber et Morris et le modèle de Boyd dans le cas de diffusion externe, et les modèles de Weber et Morris ainsi que le modèle d’Urano et Tachikawa dans le cas de diffusion interne . Les calculs ont montré que la diffusion interne représentée par le modèle d’Urano et Tachikawa l’emportait sur tout autre phénomène diffusionnel.

Enfin, nous insistons sur le fait que les résultats obtenus sont encourageants. Aussi, l’avenir il serait intéressant de poursuivre cette étude et ce, l’utilisation des modèles développé qui permet de mieux préciser l’étape qui contrôle le processus d’adsorption.

Références bibliographiques

[1] Reid R., (1996), Go-green-a sound decision (part I), J. Soc. Dyers Color., 112- 103, University of California.

[2] Khalfeoui A., (2012), Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, thèse de Doctorat; Université Mentouri de Constantine.

[3] Azari S., (2012), Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants, thèse de Magister en Chimie de l'environnement; Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

(4) Bouziani M., (2007), L'eau dans tous ses états, édition Dar EL-Gharb,Oran.

(5) Boeglin J–C., (2007), L'eau et l'industrie, Technique de l'Ingénieur, Réf, G1100, Paris.

[6] Bizani E., Fytianos K., Poulios I., TsiridisV.,(2006), Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, J.Hazardous Materials 136,85–94.

[7] Edelahi M-C., (2004), Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, thèse de Doctorat; Université deParis.

[8] Swamy J., (1998), The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor, thèse de Doctorat; University Kingston, Ontario, CanadaMarch.

[9] Zawlotzki-guivarch E., (2004), Traitement des polluants organiques en milieux aqueux

par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat ; Université deParis.

[10] Perrin R., pierre S-J., (1999), Chimie industrielle, 2eme édition,Paris.

[11] Perrin R., Scharff J-P., (1993), Chimie industrielle, 1 Masson,Paris.

[12] Reffas A., (2010), Etude de L'adsorption de colorants organiques, rouge nylosan et bleu de méthylène, sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de Doctorat ; Université MentouriConstantine.

[13] Van der Zee F-P., (2002),"Anaerobic azo dye reduction". These de doctorat; Wageningen University, the Netherlands.

[14] Zille.A., (2005), "Laccase Reactions for Textile Applications ". These Doctorat; University do Minho Escola ofEngenharia.

[15] Stolte M., Vieth M., (2001), Acta Endosc. 31 (2) 125–130,Paris.

[16] Moncada S., Palmer R-M., Higgs E.A., (1991), Pharmacol. Rev. 43109–142.

[17] Crepy M.N (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin,Paris.

[18] Knittel D., Schollmeyer E., (1996), Prevention of waterpollution in dyeing processes of

synthetic textiles, *Eur. Water Pollut. Control.*, 6, 6-10, Germany.

[19] Petek J., Glavic P., (1996), An integral approach to waste minimization in process industries, *Resour. Conser. Recycl.*, 17, 169- 88. University of Maribo,Slovenia.

[20] Greene J.C., Baughman G.L., (1996), Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga Selenastrumcapricornutum, Text. Chem. Color. 28 23-30, University of Georgia,Athens

[21] Little L.W., Chillingworth M.A., (1974), in Reports on selected dyes and their effect, American Dye Manufacturers Institute, NewYork,.

[22] Hammami S., (2008), A study on textile dye degradation by advanced oxidation processes: application to the depollution of industrial effluents,thèse de Doctorat; Université de Paris-Est et Tunis ElManar.

[23] Clarke A.E., Anliker R., (1980),Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor., Springer-Verlag, Ber, University ofAmsterdam.

[24] Demirbas A., (2008), "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review", Journal of Hazardous Materials 157,220–229.

[25] Baek M-H., ChristianahOlakitan I., Se-Jin O., Kim D-S., (2010), Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, Journal of Hazardous Materials 176, 820–828.

[26] Zhu B., Fan T., Zhang D., (2008),Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, Journal of Hazardous Materials vol. 153,300–308.

[27] Amarasinghe, B.M.W.P.K., Williams, R. A., (2007),Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, Chem. Eng. J., vol. 132,299–309.

[28] Sreejalekshmi K.G., Anoop Krishnan K., Anirudhan T.S., (2009),Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon:Kinetic and equilibriumisotherm studies, Journal of Hazardous Materials 161, 1506–1513.

[29] Mall I.D., Srivastava V.C., Agarwal N.K, (2006),Removal of Orange-G andMethyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ashdkinetic study and equilibrium isotherm analyses, Dyes and Pigments 69,210-223,Indian.

[30] Tana G., Yuana H., Liub Y., Xiao D., (2010),Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, Journal of Hazardous Materials 174,740–745.

[31] Aksas H., (2012),Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels,thèse de Doctorat ; Université M'Hamed Bougara- Boumerdes.

[32] Leonard A., LauwerysR.R.,(1980), Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, *76*(3), 227-239. University of Louvain, B- 1200Brussels

[33] MancusoT.F.,(1991),consideration of chtromium as an industrial carcinogen. Int. cof. Heavy MetalsEnvironement.Toronto,Ont.,Canada,27_31,343-356.

[34] Gaboriaud R., (1998), Thermodynamique, Eléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique, Editionellipses.

[35] Bouziane N., (2007),Elimination du 2 mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre,thèse de Magister ; (INH) Boumerdes.

[36] Mekaoui M., (2001),Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradationde

l'herbicideTribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thése d'éta, Université Mentouride Constantine.

[37] Rachidi M. H., (1994),Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA ,Maroc

[38] El Azzouzi M., (1999), Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état, Université Mohammed V – Agdal, Faculté des Sciences,Rabat.

[39] El Madani M., (2004).Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état,UniversitéMohammed V – Agdal, Faculté des Sciences, Rabat.

[40] Chitour.E.,(1992),"physico-chimie des surfaces" ,volume II ,Edition OPU,Algerie.

[41] Khan S.U., (1980), Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 Elsevier, NewYork.

[42] Senesi N., Chen Y..Senesi N., Chen Y., In: Gerstl Z., Chen Y., Mingelgrin U. Yaron B., (1989),Interaction of toxic chemicals with humic substances in Toxic Organic in porous Media, Editors, Springer-Verlag, Berlin,37–90.

[43] Desjardins R., (1990), Le traitement des eaux 2ème édition revue. Édition de l'école polytechnique deMontréal.

[44] Yahyaoui N., 2012, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Thèse de Magiste,UMMT- O.

45] Brunauer S., Deming L.S., Dewing W.S., Teller E., (1940), Fundamentals of Adsorption J.Am. chem. Soc. 62 1723.

[46] DesjardinsR., 1997,Le traitement deseaux,2^{è} Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal,.

[47] Langmuir.I, (1918), the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,J.Am.Chem. Soc. 401361-1367.

[48] Ho Y. S., Porter J. F., Mckay G., (2001), Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems,Chemical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear,WaterBay, Kowloon, Hong Kong, SARChina.

[49] Febrianto J., KosasihA. N., Sunarso J., Ju Y.-H., Indraswati N., IsmadjiS.,(2009), Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies,Journal of Hazardous Materials, 162(2-3),616–645.

[50] AnirudhanT.S.,Jalajamony S.,Suchithra P.S.,(2009),Improved performance of a cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions colloids and surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects 335107-113.India

[51] Redlich O., Peterson D.L., (1959), A useful adsorption isotherm, J. Phys. Chem. 63, 1024–1029,California.

[52] Kumar K. V., Sivanesan S., (2005), Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon,Journal of Hazardous Materials,123(1-3),288–292.

[53] Ghaee, A.,Shariaty-Niassar M., Barzin J., Zarghan A., (2012), Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study, Applied Surface Science, 258(19), 7732–7743,Tehran,Iran.

[54] Ait-Ouaissa Y., (2008), Elimination du chrome (VI) par adsorption sur résine échangeuses d'ions, Thèse de Magister en génie des procèdes,USTHB.

[55] SphanH.,Schlunder U., (1975), The scale-up of activated carbon columnsfor water purification based on results from batch tests. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch testes. Chemical Engineering Science, 30, 529-537. Universitlt Karlsruhe (TH), Deutschland(BRD)

[56] Morris J.C.,Weber W.J., (1962),Removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption in : Advances in water pollution research. PergamonPress, New York, 2,231-366.

[57] Lagergren S., (1898), About the theory of so-called adsorption of soluble substances, k. Sven Vetenskapsakad. Handl. 241-39.

[58] Ho Y S., McKay G.,(1999), Pseudo-second order model for sorption processes. ProcessBiochemical, vol.34, pp.451-465,China.

[59] Urano K., Tachikawa H., (1991), Process development for removal and recovery of phophorus from waste water by a new adsorbent. Engineering Chemical Research,American 30,1897-1899.

[60] Weber, W.J,, Morris, J.C, (1963), Kinetics of adsorption of carbon from solutions, J, Sanit, Eng, Div, American, Soc,Civ, Eng, 89,31-63.

[61] Sarkara M., Acharya P.M., Bhattacharya B., (2003),Modeling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water From Diffusion and Activation Energy Parameters, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 266, N°1, 28 –32.

[62] Srivastava V.C., Swamy M.M., Malli D., Prasad B., Mishra I.M., (2006),

Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Chemical Egineering, Indian,Vol. 272, N°1-2, 89 –104.

[63] Vermeulen T., Hall K R.,Eggleton L C.,Acrivos A.,(1966), Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. Ind. Eng. Chem. Fundam. 5,212-223.

[64] CRANK J., (1975), The mathematics of diffusion, 2nd ed, Clarendon Press,Oxford,.

[65] Elwakeel K.Z., (2009), Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins, J. Hazard. Mater.

[66]EVREINOFFV.-Contribution à l'étude du Grenadier-.

Journal d'agriculture tropicale et de botanique appliquée.1957.124-138

[67]GARNIER G ; BEZANGER-BEAUQUESNE L. - Ressources médicinales de la flore française-.*EditionsVigotFrères*.1961.TomeII.838-84