République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master En Génie des procédés et Environnement

Option : Génie Chimique

Thème

Optimisation des paramètres d'adsorption de méthyle orange sur un charbon actif réalisé à base de coquilles d'amande.

Présenté par :

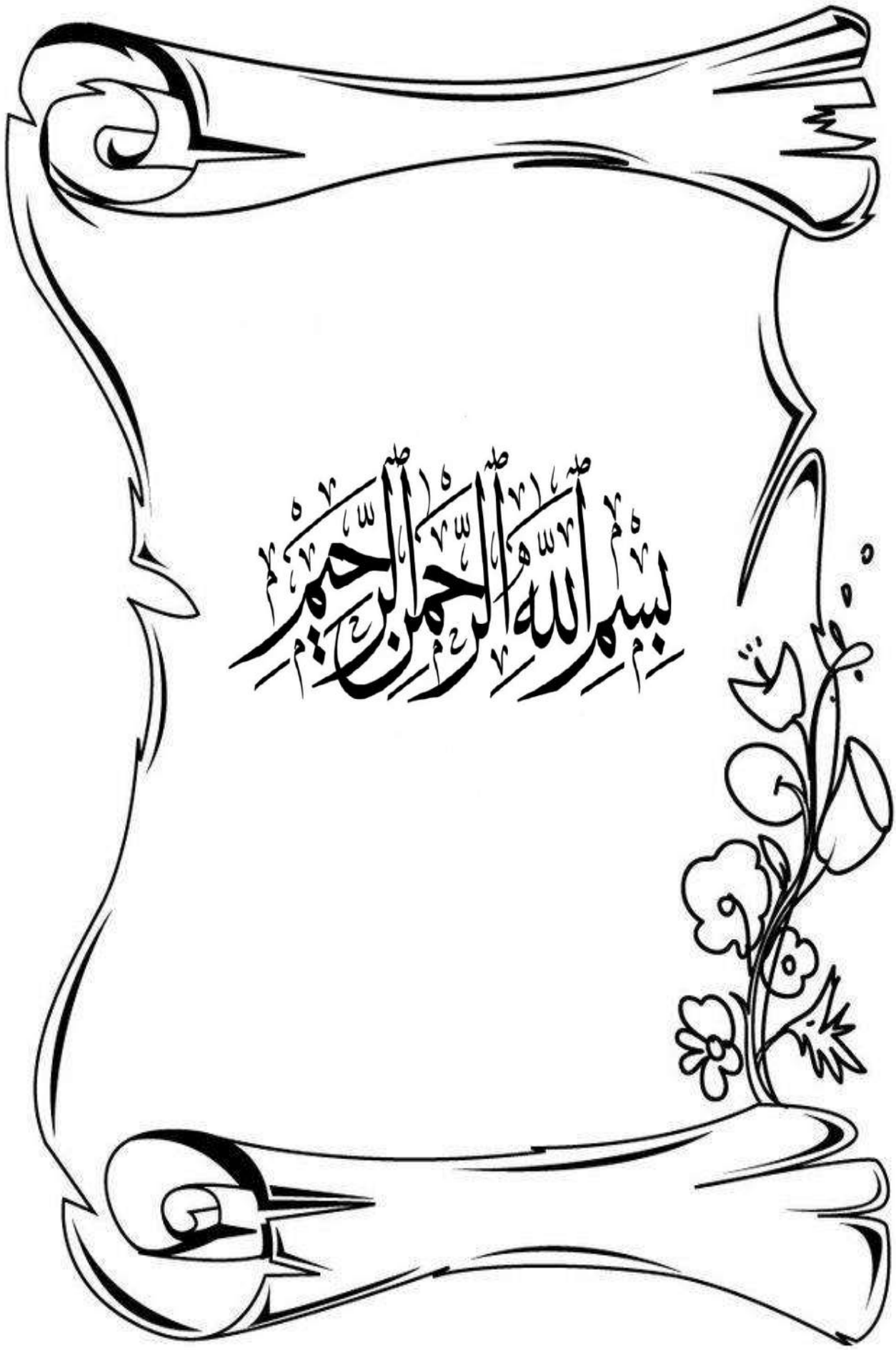
M^elle^ HARABI Nassima

M^elle^ ZEBICHE Saliha

Devant le jury composé de :

- Pr. Mme : CHERIFI Hakima — Présidente
- Dr. Mr : NEDJIOUI Mohamed — Examinateur
- Dr. Mme : SEDDARI Soumia — Examinatrice
- Dr. Mme : SEDIRI Meriem — Promotrice
- Dr. Mr: KERCHICH Yacine — Co-promoteur

Promotion 2019-2020.


بسم الله الرحمن الرحيم

Remerciement

On Remercie Dieu Le Tout Puissant De Nous Avoir Donné La Santé Et La Volonté D'entamer Et De Terminer Ce Mémoire.

Tout D'abord, Ce Travail Ne Serait Pas Aussi Riche Et N'aurait Pas Pu Avoir Le Jour Sans L'aides Et L'encadrement De :

SEDIRI Meriem,

On Le Remercie Pour La Qualité De Son Encadrement Exceptionnel, Pour Sa Patience, Sa Rigueur Et Sa Disponibilité Durant Notre Préparation De Ce Mémoire.

Nous Tenons Aussi A Remercier Tous Les Personnels De Laboratoire. Aux Membres De Jury Pour Avoir Sacrifié De Leur Temps, Accepter D'examiner Cette Mémoire Et D'honorer Par Leur Présence Le Jury De Soutenance.

Non Sincère Remerciements Aussi Aux Tous Les Etudiants De Génie Des Procédé

Surtout Les Etudiants De Master 2 Génie Chimique.

Comme Nous Tenons A Remercier Les Personnes Qui Ont Bien Voulu Contribué De Prés

Ou De Loin.

Merci



Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

À Ma mère ben BENBAIZID Hada qui m'a porté neufs

Mois, qui a veillée touts les nuits, et qui a été

Pour Moi une lumière qui me guide vers

Mon chemin.

À Mon cher père M.SALAH qui a été mon

Soutien pour atteindre ce niveau.

À mes sœurs et mes frères qui m'ont

Aidé et encouragé.

À toute la famille,

À mon fiancé WALID,

À tous les amis de génie des procédés

A mon binôme ZEBICHE Saliha,

A mes professeurs,

Qui m'ont apporté affection et soutien

Lors de la réalisation de ce travail.

HARABI Nassima

Dédicace

Du profond du mon cœur, je dédie ce travail pour tous ceux qui me sont chers,

A mon cher père ZEBICHE HOUCINE

En signe d'amour, de reconnaissance de gratitude pour tous les soutiens et les sacrifices dont il a fait preuve à mon égard, pour les motivations et les progrès qui m'ont toujours poussé d'avancer plus dans mes études.

A ma chère mère AMRANI HADDA

Rien ne me permet d'exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tous les soutiens et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne pour toujours.

A mes chères sœurs HOUDA, AHLAM, KENZA
A mon très chère amie MEGTIF RACHIDA

A toute ma famille *ZEBIHE et AMRANI et CHABEUNI et GAROUMIE*

A ma binôme ma sœur qui je l'aime HARABI NASSIMA et sa famille.

A tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cités

SALIHA…..

ملخص

الهدف من هذا العمل هو استخدام منتج عضوي طبيعي يتكون من قشور اللوز لتحضير نوعين من الفحم المنشط ، أحدهما تم الحصول عليه بالتفعيل الكيميائي الحمضي و الاخر بالتفعيل كيميائي اساسي ، تم استخدام الفحمين النشيطين كمواد ماصة ، بواسطة عملية الامتصاص (مثيل البرتقالي) لمعالجة محلول مائي يحتوي على صبغية .

تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة المؤثرة على ظاهرة الامتصاص مثل زمن التلامس ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة وكمية المادة الماصة و التركيز الاولي للمثيل البرتقالي .

اظهرت النتائج التجريبية من ناحية مرحلة نزع سريعة خلال الدقائق الأولى للتفاعل على نوعية الفحم المنشط ، ومن ناحية أخرى توضح انه عند حرارة الغرفة ، كتلة 0.2 غرام ، وتركيز 10 جزء في المليون ، وسرعة تحريك 250 دورة / دقيقة ، كان الحد الأقصى لعوائد الامتصاص للصبغة بعد 40 دقيقة 70 % عند درجة الحموضة = 2 و 65 % عند درجة حموضة =6 على التوالي بالنسبة الفحم الحمضي و الفحم المنشط الاساسي.

اظهرت هذه النتائج من ناحية فعالية المادة الحيوية المستخدمة كماصة ومن ناحية أخرى مردودية ظاهرة الامتصاص لمعالجة محاليل مياه ملوثة تحتوي على ملونات.

كلمات مفتاحية : امتصاص ، الفحم المنشط ، قشور اللوز ، مثيل برتقالي .

Résumé

Notre travail a pour objectif de valoriser un produit naturel organique à partir des déchets de grains de coquilles d'amandes pour préparer (CA) deux types de charbon actif, le premier est obtenu par activation chimique acide (CAa) et l'autre par activation chimique basique (CAb). Les deux charbons actifs ensuite ont été utilisés comme des adsorbants pour traiter une solution aqueuse contenant un colorant anionique à base du méthyle orange par le procédé d'adsorption.

L'effet de différents facteurs agissant sur le phénomène d'adsorption comme le temps de contact, le pH, la masse d'adsorbant, la température et la concentration initiale de méthyle d'orange ont été étudiés.

Les résultats expérimentaux montrent d'une part une étape d'élimination rapide dès les premières minutes de la réaction sur les deux types de charbons actifs, et de l'autre part montrent qu'à une température ambiante, une masse de 0.2g du support, une concentration de 10ppm et une vitesse d'agitation de 250tr/min, les rendements d'adsorption maximaux du colorant après 40min étaient de l'ordre de 70% à pH=2 et 65% à pH=6 respectivement pour le (CAa) et le (CAb).

Ces résultats montrent d'une part l'efficacité du matériau utilisé comme un adsorbant et de l'autre part la rentabilité du processus d'adsorption pour le traitement des eaux polluées par des colorants.

Mots clés : Adsorption, Charbon actif, Coquille d'amande, Méthyle orange.

Abstract

Our work aims to exploit a natural organic product consisting of the grains of almond shells to prepare two types of activated carbon; one is obtained by acid chemical activation (CAa) and the other by basic chemical activation. (Cab). The two activated carbons then were used as adsorbents to treat an aqueous solution containing an anionic dye which is the methyl orange by the adsorption process.

The effect of different factors acting on the absorption phenomenon such as contact time, pH, adsorbent mass, temperature and initial concentration of orange methyl were studied.

The experimental results show on the one hand a rapid elimination step from the first minutes the reaction on the two types of activated carbon, and on the other hand show that
that at room temperature, a mass of 0.2g of the support, a concentration of 10ppm and a stirring speed of 250tr / min, the maximum adsorption yields of the dye after 40min were of the order of 70
% at pH = 2 and 65% at pH = 6 respectively for (CAa) and (Cab).

These results show on the one hand the efficiency of the bio-support used as an adsorbent and on the other hand the rentability of the adsorption process for the treatment of water polluted by dye-stuff..

Key words: Adsorption, Activated carbon, Almond peel, Methyl orange.

SOMMAIRE

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Nomenclature

Introduction générale……1

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1.Introduction…….3

I.2.Les colorants……...3

I.3.Définition d'un colorant ……3

I.4.Historique……5

I.5.Classification des colorants…….5

I.5.1.Classification des colorants selon leurs natures……...6

I.5.2.Classification chimique……6

I.5.3.Classification selon le domaine d'application (tinctoriale)……..9

I.6.Propriétés physico-chimiques des colorants……12

I.7.Utilisation des colorants……12

I .8.Toxicité des colorants …….13

I.8.1.Toxicité sur la santé humaine…….……13

I.8.2.Toxicité sur les milieux aquatiques……14

I.9.Méthode de traitement des colorants…….14

I.9.1.Méthodes physiques ……..14

I.9.2.Méthodes chimiques, l'oxydation avancée ……...15

I.9.3.Méthodes biologiques ……...16

I.9.4.Méthodes électrochimiques……16

I.10.Conclusion……...19

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption

II.1.Introduction……..20

II.2.Définition ……20

II.3.Types d'adsorption……...21

II .3.1.Adsorption physique (physisorption) ……..21

II.3.2.Adsorption chimique (chimisorption)……...21

II .4.Cinitique d'adsorption……21

II.4.1.Description du mécanisme d'adsorption……...22

II.4.2.Paramètres influençant l'adsorption…….23

II .4.3.Isothermes d'adsorption……..24

II .4.3.1.Capacité d'adsorption……27

II.4.4. Modélisation des isothermes d'adsorption……..27

II.4.4.1.Modèle de Langmuir……..28

II.4.4.2Modèle de Freundlich…….29

II.4.4.3.Autre modele ……30

II .4.5.Modélisation des cinétiques d'adsorption ……..30

II.4.5.1.Le modèle de pseudo premier ordre (PPO) ……...30

II.4.5.2.Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) ……... 31

II.5.Les types des adsorbants……32

II.5.1.Le gel de silice…….32

II.5.2.Les zéolites……..32

II.5.3.Les argiles ……32

II.5.4. Le charbon actif……...33

II.5.4.1.Difinition de charbon actif ……...33

II.5.4.2. Proprets physique – chimique……...34

II.5.4.2.1.Propriétés physiques……...34

II.5-4-2-2.Propriétés chimiques …….35

II .5.4.3.Les types de charbon actif ……36

II.5.4.4.Fabrication de charbon actif……...37

II.5.4.4.1.fabrication ……..37

II.5.4.4.2.Chois de charbon actif ……..38

II.5.4.5.Production de charbon actif …….39

II.5.4.5.1.Activation chimique …….39

II.5.4.5.2.Activation physique……39

II.5.4.5.3.Pyrolyse Carbonisation……...40

II.6.Conclusion……...40

Chapitre III : procédures expérimentale et méthodes d'analyses

III.1.Introduction……41

III.2.Produits et matériels utilisés……...41

III.2.1.Produits chimiques……..41

III.2.1.1.Méthyle orange (MO)……...42

III.2.2.La coquille d'Amande……43

III.2.3.Matériels utilisées ……...43

III.3.Préparation de charbon actif……...44

III.3.1.Préparation de matière première……..44

III.3.2.Le Lavage ……...46

III.3.3.Le séchage ……..46

III.3.4. Le broyage……..46

III.3.5. Le Tamisage……...46

III.3.6 .Caractérisation de la matière première……...47

III.3.6.1.Détermination de taux d'humidité……..47

III.3.6.2.Détermination du taux de cendres……47

III.3.6.3 .Détermination de la masse volumique……47

III.3.7.Activation chimique……48

III.3.7.1. Activation chimique acide (CAa)……48

III.3.7.2. Activation chimique basique (CAb)……49

III.4. Application des charbons actifs préparés sur le méthyle orange……...50

III.4.1.Courbe d'étalonnage de méthyle orange…….....50

III.4.2.Etude de l'élimination du méthyle orange……...51

III.4.2.1.Influence du temps de contact……..51

III.4.2.2.Influence du PH……52

III .4.2.3.Influence de la masse ……52

III.4.2.4.Influence de la température……..52

III. 4.2.5.Influence de la concentration du méthyle orang dans la solution……...53

III.4.3. Détermination du taux d'élimination du colorant……..53

III.4.4.Calcul de la quantité adsorbée (q_t)……53

III.5.Méthodes d'analyses……54

III.5.1.La spectrophotométrie UV-Visible……54

III.5.2.Spectroscopie infrarouge……55

III.6.Conclusion……..57

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1.Introduction ……...58

IV.2.Caractérisation de la matière première……...58

IV.2.1.Taux d'humidité……..58

IV.2.2.Taux de cendres……...58

IV.2.3. La masse volumique ……..58

IV.3.Caractérisation physico-chimique des charbons actifs utilisés ……59

IV.3.1.Analyse par spectrométrie Infrarouge……59

IV.3.1.1.Spectres IR-TF de coque d'amande ……59

IV.3.1.2.Spectres IRTF de charbon active voie acide……60

IV.3.1.3.Spectres IR de charbon active voie basique……60

IV.4.Etude de l'influence des propriétés de l'adsorbant et les conditions opératoires sur l'adsorption du MO……62

IV.4.1.Influence du temps de contact……62

IV.4.1.1.L'effet de temps de contact par CA acide ……..62

IV.4.1.2.L'effet de temps de contact par CA basique……...63

IV.4.2.L'effet de pH de solution aqueuse……...64

IV.4.2.1.L'effet de pH de solution aqueuse absorbé par CA acide……64

IV.4.2.2.L’effet de pH de solution aqueuse absorbé par CA basique……66

IV.4.3.L’effet de la masse de CA……...67

IV.4.3.1. L’effet de la masse de CA acide…….67

IV.4.3.2.L’effet de la masse de CA basique……...68

IV.4.4.L’effet de la température de solution absorbée……..69

IV.4.4.1. l'effet de la température de solution absorbée par CA acide…….69

IV.4.4.2. l'effet de la température de solution absorbée par CA basique…….70

IV.4.5.l'effet de la concentration de MO sur l’ adsorption…….71

IV.4.5.1.l'effet de la concentration de MO sur l’adsorption par CA acide et basique……71

IV.5. Récapitulation des conditions opératoires optimales pour le traitement de la solution de MO utilisant les deux types de charbon actifs……...72

IV.6 .Aspects de la solution de MO avant et après le traitement …….72

Conclusion générale……..74

Références bibliographiques

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Figure I.1: interactions lumière /matière…….4

Figure I.2: Structure moléculaire d'un colorant acide…….9

Figure I.3: Structure moléculaire d'un colorant basique…….10

Figure I.4: Structure moléculaire d'un colorant direct…….11

Figure I.5: Structure moléculaire d'un colorant cuve……...11

Chapitre II : Généralité Sur l'adsorption

Figure II.1 : Schéma de l'adsorption……20

Figure II.2 : Structure du volume poreux d'un bon adsorbant…….22

Figure II.3 : Le mécanisme d'adsorption……..23

Figure II.4 : Classes des isothermes d'après Gilles et coll. …….25

Figure II.5 : (a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif, (b) Vue symbolique du graphite …….34

Figure II.6:charbon actif……...36

Figure II.7 : Les étapes de fabrication du charbon actif……38

Chapitre III : procédures expérimentale et méthodes analyses

Figure III.1: La coquille d'Amande……..43

Figure III .2 : Etapes de préparation de matiere premiere……45

Figure III.3 : Préparation des grains de la coquille d'amande……46

Figure III.4 : Charbon actif acide préparé (CAa)……49

Figure III.5 : Charbon actif basique préparé (CAb)…….50

Figure III .6 : Courbe d'étalonnage de méthyle orang……..51

Figure III.7: Schéma d'un spectrophotomètre……..55

FigureIII.8 : Schéma d'une spectroscopie infrarouge……...56

Chapitre IV : Résultats et discussion

Figure IV.1: Spectres IRTF de coque d'amande……..59

Figure IV.2 : Spectres IRTF de charbon active acide……...60

Figure IV.3: Spectres IRTF de charbon active basique…….60

Figure IV.4 : Evolution du rendement d'adsorption de MO par CAa en fonction du temps…. …63

Figure IV.5 : Evolution du rendement d'adsorption de MO par CAb en fonction du temps……64

Figure IV.6: Evolution de quantité adsorbée de MO par CAa en fonction du temps à différents pH……...65

Figure IV.7: Evolution de rendement d'adsorption de MO par CAa en fonction du pH. …….65

Figure IV.8: Evolution de quantité adsorbée de MO par CAb en fonction du temps à différents Ph. ……..66

Figure IV.9: Evolution de rendement d'adsorption de MO par CAb en fonction du PH…….67

Figure IV.10: Variation du rendement d'adsorption de MO en fonction de masse de CAa……68

Figure IV.11: Variation du rendement d'adsorption de MO en fonction de différente masse de Cab…….69

Figure IV.12: l'effet de la température sur le rendement d'élimination de MO sur le CAa…….70

Figure IV.13: l'effet de la température sur le rendement d'élimination de MO sur le CAb…….70

Figure IV.14: Effet de la concentration sur le rendement d'élimination du MO sur le CA acide et basique……71

Figure IV.15 : Aspect d'effluent de MO avant et après le traitement par l'adsorption aux conditions optimales…….73

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Table I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante …….5

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants……...7

Chapitre III : procédures expérimentale et méthodes analyses

Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés……...41

Tableau III.2 : Les caractéristiques de méthyle orange……42

Tableau III.3 : Liste des équipements……...44

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.1 : Bandes d'adsorption IR-TF de coquille d'amande et deux charbons actifs analysés par IR-TF……61

Tableau IV.2 : Les conditions opératoires optimales pour le traitement de la solution de MO utilisant les deux types de charbon actifs……...72

.

Liste des abréviations

CA : Charbon active.

CAa : charbon active acide.

CAb : charbon active basique.

D.B.O : demande biologique en oxygène.

D.C.O : demande chimique en oxygène.

FTIR : Infrarouge transformé de Fourier.

MO : Méthyle orange.

PPO : pseudo-premier-ordr.

PSO : pseudo-second-ordre.

UV : UV-Visible.

Nomenclatures

C: concentration (mg/l)

$\mathbf{C_e}$: concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L^{-1})

$\mathbf{C_0}$: concentration initiale de la solution (mg/L^{-1})

$\mathbf{C_t}$: concentration résiduelle de la solution à l'instant (mg/L^{-1})

C% : taux de cendre.

E : taux d'élimination de colorant (%).

H% : taux d'humidité.

I : intensité de la lumière transmise.

$\mathbf{K_f}$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant.

$\mathbf{K_L}$: constantes de Langmuir caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant.

m : la masse (g).

ρ : masse volumique (g/cm3).

$\mathbf{q_e}$: quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

$\mathbf{q_{max}}$: quantité maximale adsorbé(mg/g) .

$\mathbf{R_L}$: facteur constant.

T : température (C°).

t : le temps (min).

V : volume (L).

W : vitesse (tr/min).

X : quantité de la solute adsorbé

Ɛ : coefficient d'extinction molaire ($mol^{-1}.C^{-1}$).

INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours un problème d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment des substances organiques et des métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Face à ce problème récurrent, de nombreuses recherches ont été mises en œuvre, afin de diminuer le pouvoir polluant (toxicité ou rémanence) des micropolluants et d'autre part afin de traiter les rejets pollués de façon efficace [1].

L'adsorption reste la technique la plus utilisée à l'échelle industrielle à cause de sa facilité et sa rentabilité. Parmi les adsorbants les plus utilisés, on peut citer le charbon actif, les résidus agricoles, les argiles, les zéolites.

Les forces mises en jeu de l'adsorption sont des interactions de natures physiques (physisorption) ou chimique (chimisorption) selon la nature de l'adsorbant et des adsorbats.

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés dans l'industrie pour des applications environnementales. Il a une structure très microporeuse avec une grande surface interne et une porosité élevées pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques des courants d'air et d'eau. La demande mondiale de charbon actif devrait augmenter jusqu'à atteindre 1,7 million de tonnes par an. Elle bénéficiera d'une intensification continue du mouvement environnemental mondial ainsi que d'une industrialisation rapide [2].

Les scientifiques tentent toujours d'explorer de nouveaux matériaux selon leur disponibilité et leur aptitude à la production des charbons actifs tels que les coquilles d'amandes, les coques de noix de coco, la tige de coton, la balle de riz, noyaux de datte, coques de pistache, les noyaux d'olive etc.

Le but de cette étude est de préparer par activation chimique deux types de charbon actif à base de coquilles d'amande, et démontrer la capacité de ces différents types de charbon actif à éliminer le méthyle orange (colorant anionique) contenu des eaux usées. A cet effet, différents paramètres expérimentaux ont été étudiés tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration et la température afin de savoir le comportement du phénomène d'adsorption vis-à vie de chaque paramètre.

Globalement ce travail est présenté en quatre chapitres:

Le chapitre 1 : Présente l'étude bibliographique qui décrit des généralités sur les colorants.

Le chapitre 2 : Comprend des notions de bases sur le phénomène d'adsorption statique.

Le chapitre 3 : Motionne les matériels, les produits et le mode opératoire adapté pour la préparation des adsorbants et pour l'étude de l'influence des paramètres influençant l'adsorption. Ainsi que les méthodes d'analyses suivies pour le traitement de notre effluent.

Le chapitre 4 : Consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations.

Enfin, la thèse se termine par une conclusion générale en résumant l'essentiel de résultats de notre travail avec des perspectives qui peuvent être envisagées dans le futur.

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1.Introduction

La grande diversité des industries textiles par les fibres à traiter (naturelles, artificielles, etc.), les procédés de teinture (en fils, en pièces, etc.) et les produits utilisés (colorants en particulier) se répercute sur la nature et la masse de pollution rejetée. L'activité mécanique n'engendre qu'une très faible pollution à l'exception de celle provenant desers de peignage et de lavage des laines. Les pesticides sont parfois utilisés pour la préservation des fibres naturelles et ceux-ci sont transférés dans les rejets d'eau durant les opérations de lavage et de récupération. Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes. A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie de textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte [3,4].

I.2.Les colorants

La couleur et le colorant ont toujours joué un rôle important dans la vie de l'homme depuis des époques préhistoriques. Nous devons seulement ouvrir nos yeux et regarder autour pour observer l'importance de la couleur dans nos vies quotidiennes et rendre compte qu'elle a de l'influence sur nos modes et sur nos émotions. Elle augmente généralement la manière dont nous apprécions notre environnement [5].

En outre, il y a une infinité d'exemples de couleurs synthétiques, produits de l'industrie chimique. Ces couleurs ont généralement un but purement décoratif ou esthétique, mais les couleurs dans certains cas spécifiques peuvent être employées pour donner l'information essentielle, par exemple en feux de signalisation et câbles électriques de code à couleur [6].

I.3.Définition d'un colorant

Le colorant est une substance utilisée pour pénétrer et apporter une couleur à un objet, à la différence d'un pigment qui recouvre seulement l'objet. Le colorant teint d'une façon permanente une ou plusieurs structures. La coloration est due à la réflexion ou l'absorbance de la lumière blanche par la molécule colorante à une longueur d'onde bien définie.

Un quantum de lumière absorbé se traduit à une transition électronique, l'électron passe d'un niveau énergétique fondamentale à un niveau supérieur. Cette transition est suivie par émission de lumière colorée. L'absorption sélective d'énergie se fait par certains groupes d'atomes appelés chromophores et auxochrome [7]. La Figure I.1représente interactions entre lumière et la matière.

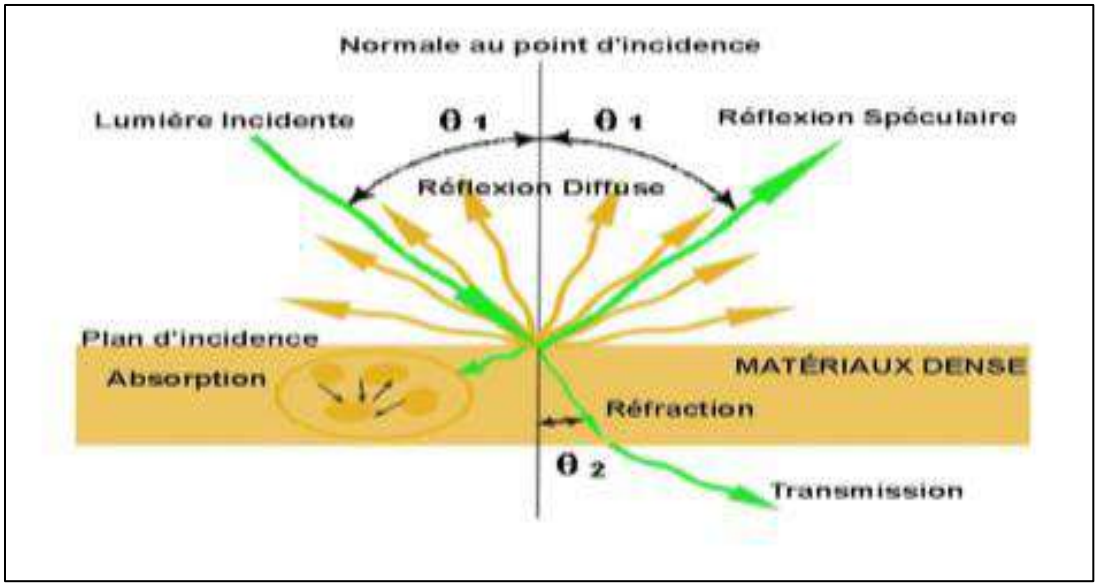


Figure I.1: interactions lumière /matière [7].

Les chromophores proviennent des groupes aromatiques qui contiennent des doublets électroniques libres ou des complexes de métaux de transition servant à la coloration. Les auxochromes est un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence d'absorption d'un chromophore. Ces groupes se trouvant sur un système aromatique conjugués joignent la conjugaison par leurs doublets et absorbent sur la grande longueur d'onde en donnant une couleur plus intense [8].Le tableau **I.1** donne les Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Table I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [9].

Groupes Chromophores	***Groupes Auxochromes***
Azo (-N=N-)	Amine primaire (– NH2)
Nitorozo (-N=O)	Amine secondaire (– NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (– NR2)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (–OH)
Nitro (-NO2)	Alkoxyl (–OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.4.Historique

Le colorant était découvert en 1500 avant JC par les égyptiens dont ils réalisaient les teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge) jusqu'à la fin du xixe siècle, la majorité de ces colorants utilisés étaient d'origine végétale (extraits des plantes, des arbres ,ou des lichens) ou bien d'origine animale ou des pigments minéraux (oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns etc…).Le nombre de ces colorants naturels n'a jamais dépassé quelques dizaines par contre les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires. Le premier colorant synthétique qui a été découvert par hasard par William Henry Perkin en 1856 a permis à la recherche de s'orienter vers la fabrication de très nombreuses familles de colorants et de créer l'industrie des colorants synthétiques [7].

I.5.Classification des colorants

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou

Synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [10].

I.5.1.Classification des colorants selon leurs natures

Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique [11].

- **Colorants naturels**

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procèdes simples comme le chauffage ou le broyage.

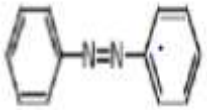
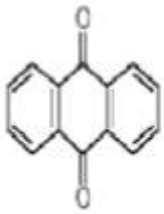
- **Colorants synthétiques**

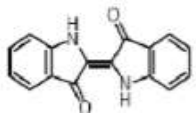
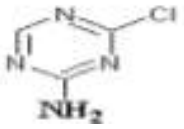
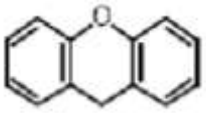
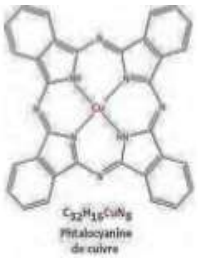
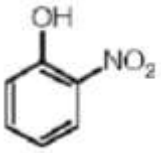
Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimique, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final.

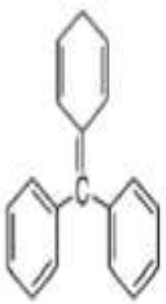
I.5.2.Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [10]. Le tableau **I.2** donne les Classification chimique des colorants.

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [12].

Colorants	**Caractéristiques et propriétés générales**	**Utilisations**	**Structures**
Azoïques	-Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N═N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les monoazoïque, diazoïque, triazoïques,…ect -Toxiques, cancérogènes et récalcitrant au traitement biologique. -Constituent 50% de la production mondiale des colorants. -Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés….ect.	-Teinture des fibres cellulosiques	
Anthraquinonique	-Les plus importants après les colorants azoïques. -Forme générale dérive de l'anthracène. -Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino. -Couvre toute la gamme de muance jaune-orange-rouge. -Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.	- Teinture de textile	

Indigoïdes	-Forme générale dérivée de l'indigo. -Résistance remarquable aux traitements de lavage. -Faible solidité à la lumière	- Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton)	
Thiazines	-Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre	- Textile - médecine - pharmacie – peinture	
Xanthènes	-Intense fluorescence. -Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières Souterraines	- Teinture de textile - fongicide	
Phtalocyanines	-Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. -Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.	- Colorants - pigments	
Nitrés et nitrosés	-Présence d'un groupe nitro (NO2) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). -Structure simple, très limite en nombre et relativement pas cher.	- Coloration de papier	

Polyméthinique	-Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaine polyméthiniques. -Faible résistance à la lumière bonne sensibilisatrice photographique (particulièrement les cyanines).	- Colorants textile - Indicateur de Ph	

I.5.3.Classification selon le domaine d'application (tinctoriale)

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Il ya différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [13].

- **Colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [14,15].

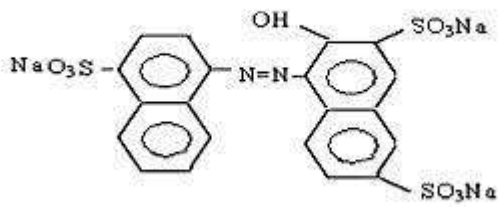


Figure I.2: Structure moléculaire d'un colorant acide [16].

.

- **Colorants basiques ou cationiques**

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérives du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [15,17].

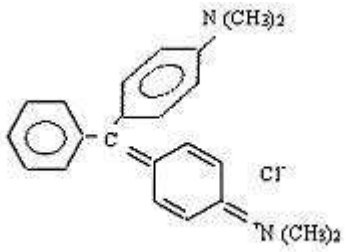


Figure I.3: Structure moléculaire d'un colorant basique [16].

- **Colorants à complexe métallique**

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment Les colorants synthétiques voisins sert à former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [15].

- **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [14].

- **Colorants directs**

Colorants directs Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [18].

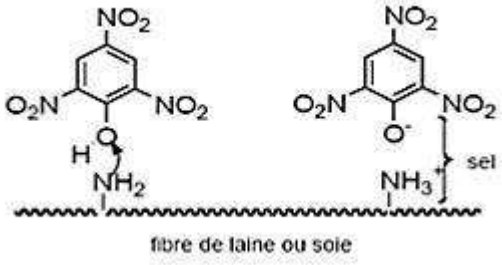


Figure I.4: Structure moléculaire d'un colorant direct [16].

- **Colorants dispersés**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) 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 [19].

- **Colorants de cuve**

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation insitu 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 [20].

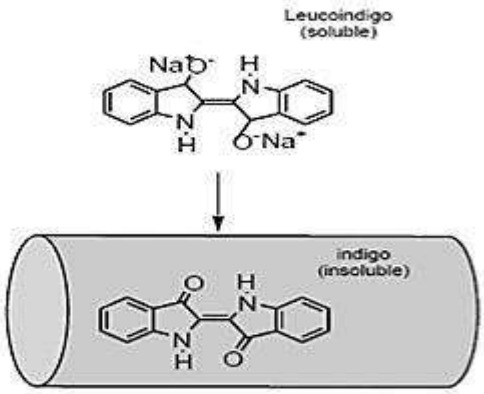


Figure I.5: Structure moléculaire d'un colorant cuve [16].

I.6.Propriétés physico-chimiques des colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de tendre .Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre.

En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués :

- Résistance à l'abrasion.
- Stabilité photo lytique.
- Résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [21].

I.7.Utilisation des colorants

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, en biologie,…….

❖ Dans l'industrie

-dans l'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramique .....

-Dans l'industrie des matières plastiques.

-Dans l'industrie des cosmétiques.

-Dans l'industrie alimentaire comme un colorant et conservateur.

❖ Dans la chimie

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'œil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage .On trouve les indicateurs de pH, indicateurs redox, indicateurs de complexométrie.

- En biologie

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule .Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones [16].

I.8.Toxicité des colorants

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques et nocifs pour l'homme et les milieux aquatiques

I.8.1.Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [22]. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorant aminés azoïques et anthraquinoniques.

Les colorants de synthèse à base d'amines entrainent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [23].

En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie: ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [24].

D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme l'œdème ,l'urticaire ,l'asthme et la rhinite .Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de l'hépatomes chez l'homme [25].

Les colorants métallifères peuvent causer dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [26].

I.8.2.Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés y vivant [27].

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg /L, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [28].
- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO_5 et de la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [29].

I.9.Méthode de traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdus par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer comme déjà cité auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

I.9.1.Méthodes physiques

I.9.1.1.Adsorption

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. La sélection de l'adsorption est basée sur quelques caractéristiques tel que l'affinité aux colorants, la capacité d'adsorption et la possibilité de régénérer l'adsorbant.

L'adsorption est l'une des techniques les plus répandues à l'échelle industriel pour la séparation et la purification des effluents en raison de son faible coût, sa haute efficacité et sa facilité de fonctionnement[30].

Cette application a un inconvénient lié au cout élevé de régénération d'adsorbant [31].

I.9.1.2.Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer .Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer .Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano- filtration ou encore l'osmose inverse.

La nano-filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une ≪ membrane écran ≫[22].

Ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [22].

I.9.1.3.Coagulation –floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculats chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs).Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [32].

Les coagulants inorganiques donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques.

Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau .D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [22].

I.9.2. Méthodes chimiques, l'oxydation avancée

Elle est parmi les procédés actuels utilisés, ces méthodes conduisent à la minéralisation du colorant et /ou à la formation de sous produits pouvant êtres toxiques. Les méthodes d'oxydation les plus souvent cités pour ce type de traitement sont :

1. POA basés sur la photolyse (UV, UV/H_2O_2),
2. POA basé sur l'ozonation (O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2,$O_3/H_2O_2/UV$),
3. PO basé sur la réaction de fenton ($F_e^{2+}/H_2O_2, F_e^{2+}/H_2O_2/UV, F_e^{2+}/H_2O_2$/UV, électro fenton),
4. POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (T_iO_2/UV).

L'ozonation a montré son efficacité grâce à sa grande réactivité via les colorants azoïques.

Cependant, sa courte durée de vie, son inefficacité sur les colorants dispersés et le cout élevé d'ozone limite l'application de cette technique [33].

La photolyse, est la technique d'oxydation la plus efficace, principalement grâce au grande rendement de décoloration obtenu (plus de 95%), et la réduction de volume de boue produit.

Toutefois, cette technique n'est pas suffisamment efficace pour des fortes concentrations en colorant ainsi pour les colorants dispersés et à mordant. Aussi, elle conduite à la formation des produits indésirables et la consommation d'UV d'UV augmente le cout de cette processus [31.34].

I.9.3.Méthodes biologiques

I.9.3.1.Méthodes microbiologiques

Basé sur les microorganismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène). Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO_2et deH_2O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. Le traitement biologique est souvent caractérisé par des mesures de la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène) [35].

Cependant, il convient de signaler que cette procédure de traitement est lente et inefficace en présence de quelques substances toxiques. Ainsi, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à l'attaque microbienne [32].

I.9.3.2.Méthodes enzymatiques

Un grand nombre d'enzymes de différentes plantes (racines de radis , navet, pomme de terre, courgette, grain de soja, etc…….) et des microorganismes ont été signalés à jouer un rôle important dans une série d'application de traitement des déchets .Parce que, contrairement aux catalyseurs chimiques, les catalyses enzymatiques ont montrés leurs mérites pour convertir des structures chimiques complexes dans des condition douces sur l'environnement et avec une grande efficacité .Les enzymes peuvent aussi agir sur certains polluants récalcitrants pour les éliminer par précipitation ou les transformer aux autres produits. Ils peuvent également modifier les propriétés d'un effluent donné pour le rendre plus acceptable au traitement [33].

I.9.4.Méthodes électrochimiques

I.9.4.1.Electrolyse

- Principe de base et définition

L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique (solution contenant des ions) crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement : les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode.

Quand la tension appliquée est Suffisant, les réactions suivantes se produisent aux interfaces électrolyte-électrodes [36].

- à l'anode : oxydation avec émission d'électrons

$$A^- \rightarrow A + e^-$$

- à la cathode : réduction avec **capture** d'électrons

$$C^+ + e^- \rightarrow C$$

I.9.4.2.Electrochloration

Electrochloration est une technique qui permet la production in situ d'une solution diluée d'hypochlorite de sodium à partir d'une solution de chlorure de sodium (eau de mer ou saumure) [36].

a) Réactions

La formation d'hypochlorite à partir de chlorure peut se résumer suivant la réaction globale [37].

$$2NaCl + H_2O \rightarrow NaClO + Na\,Cl + H_2$$

❖ **Réaction principales** [38] :

Electrochimiques :

Cathode **Anode**

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + OH^-$ $Cl_2 + 2e^- \leftarrow 2Cl^-$

Chimiques :

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Clo^- + Cl^- + H_2O$$

$$ClO^- + H_2O \leftrightarrow HClo + OH^-$$

❖ **Réaction parasites :**

Migration et oxydation des OH^- à l'anode :

$$2OH^- \rightarrow {}^1/_2\, O_2 + H_2O + 2e^-$$

Réduction de ClO^- à la cathode :

$$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$$

Formation d'hydroxydes, principalement Mg $(OH)_2$:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg\,(OH)_2$$

I.9.4.3.Electrocoagulation

Ce procédé électrochimique utilisé sur certaines eaux résiduaires réalise essentiellement une floculation selon les processus suivants – création d'un champ électrique entre électrodes favorisant les rencontres entre charges présentes dans l'effluent [39].

La libération d'ions métalliques (Fe, Al) par dissolution d'anodes solubles, ions qui génèrent des hydroxydes favorables à la formation des flocs [38].

I.10.Conclusion

L'eau résiduaire contient différents composés, comme les colorants .Ces colorants ont un effet sur l'environnement de façon générale, c'est pour cette raison qu'il faut minimiser leur concentration dans l'eau avant d'être rejeté .Dans le chapitre suivant on va entamer le procédé utilisé pour le traitement des rejets liquides colorés.

CHAPITRE II :

GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II.1.Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons aborder quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.2.Définition

Le terme « adsorption » est défini comme étant le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Le processus d'adsorption à l'interface soluté/solide est une accumulation des substances inorganiques ou bien organiques à la surface d'un solide [40]. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber dit « adsorbat ». Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [41]. L'adsorption est un phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface.

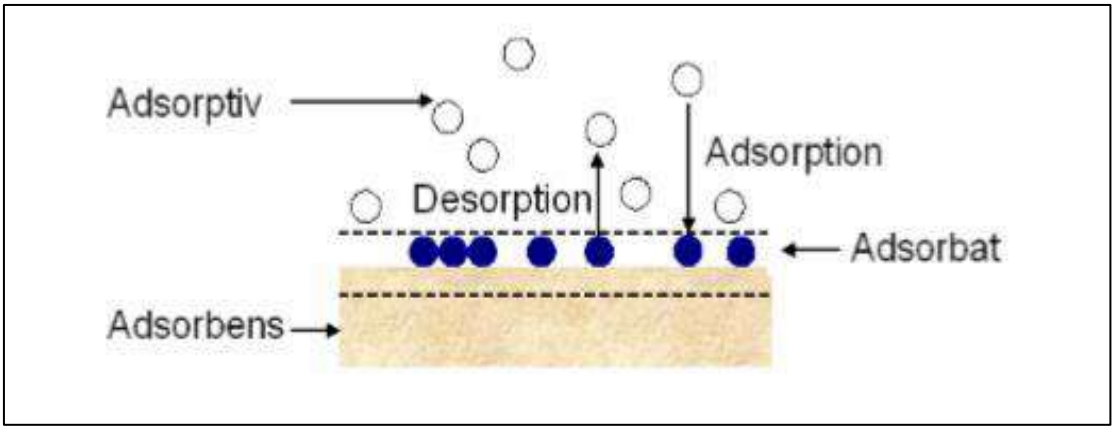


Figure II.1 : Schéma de l'adsorption.

II.3.Types d'adsorption

Selon la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide, on peut distinguer deux types d'adsorption de nature différente : adsorption physique et adsorption chimique.

II.3.1.Adsorption physique (physisorption*)*

ou adsorption de Van Der Waals L'adsorption physique appelée également physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules. Elle met en jeu des interactions faibles, telles que les forces d'attraction de type Van Der Waals et les forces d'interaction électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et la surface adsorbante peut être recouverte d'une ou de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ/mole [42].

II .3.2 .Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique (ou Chimisorption) implique la formation d'une liaison Chimique qui résulte du transfert d'électrons entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Ces interactions sont spécifiques ,la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile. L'adsorption chimique se fait en une couche monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol d'après WEBER [43].

II.4.Cinitique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

A- Une adsorption spécifique sur les parois des pores.

B- Des interactions plus ou mois fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonésC- La diffusion du polluant dans le volume poreux (figureII.2).

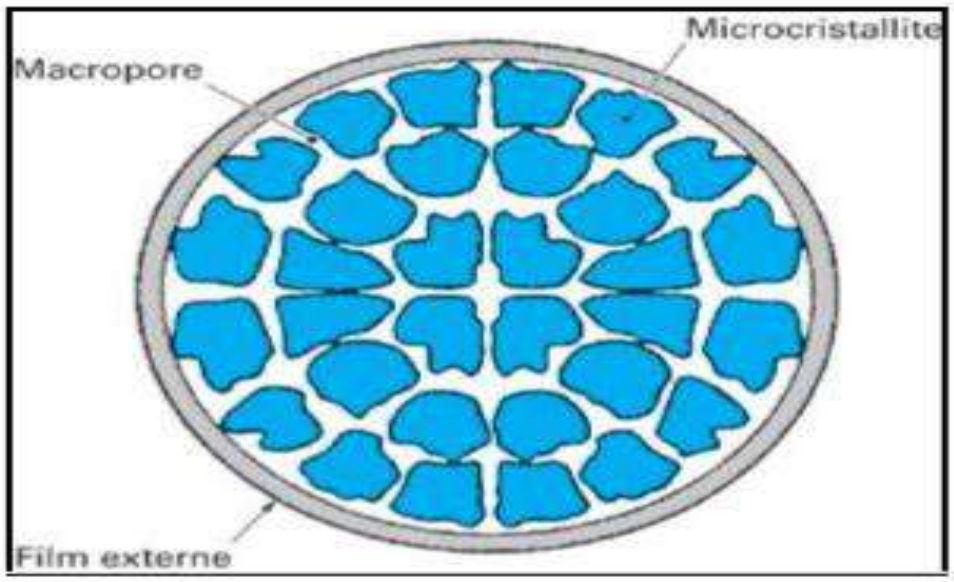


Figure II.2 : Structure du volume poreux d'un bon adsorbant.

II.4.1.Description du mécanisme d'adsorption

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

1)- diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).

2)- transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse dela surface extérieure des graines vers les sites actifs.

3)- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [44].

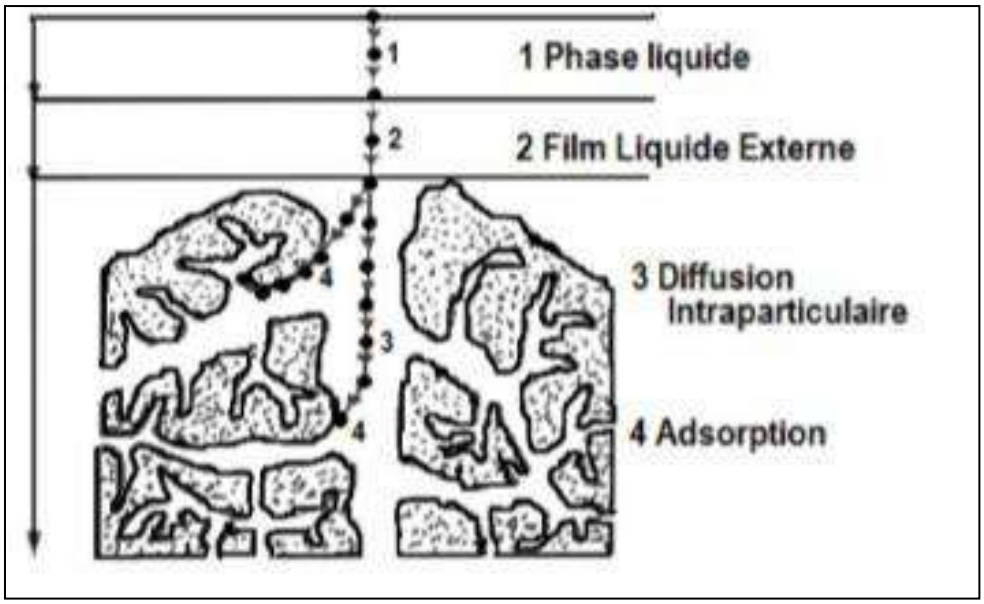


Figure II.3 : Le mécanisme d'adsorption [44].

II.4.2.Paramètres influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière (le solvant et le soluté) manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [45].

II.4.2.1.La nature de l'adsorbant

- ✓ Surface spécifique
- ✓ La densité et la nature et des groupes fonctionnels superficiels
- ✓ La distribution de la taille des pores
- ✓ Le taux de cendre

II.4.2.2La nature de l'adsorbât

Les composants les moins solubles sont adsorbés plus facilement. D'après la règle de Lundeluis : «moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée

- ✓ Les chaines ramifiées sont plus facilement adsorbées que les non ramifiées.
- ✓ Les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées, par contre, les molécules non dissociées seront mieux adsorbées.
- ✓ Les molécules contenant des liaisons insaturées sont plus facilement adsorbées que les molécules à liaisons saturées (échange électroniques).
- ✓ Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire. De même, moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire.
- ✓ La nature des groupes fonctionnels influe sur l'adsorption.

II .4.2.3 .Les conditions opératoires

- ✓ La concentration en adsorbât et la quantité d'adsorbant.
- ✓ La température de la solution.
- ✓ La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges).
- ✓ Le pH du milieu.
- ✓ Le temps de contact entre adsorbant et adsorbât.
- ✓ La Vitesse d'agitation.

II.4.3. Isothermes d'adsorption

Dans la littérature, plusieurs classifications sont proposées pour les isothermesd'adsorption. On distingue celle de l'IUPAC, celle de Branauer et coll. et celle de Gilleset coll.Cette dernière les a répertoriées en quatre principales classes pour dessolutés à solubilité limitée (figure II.4) [44,45].

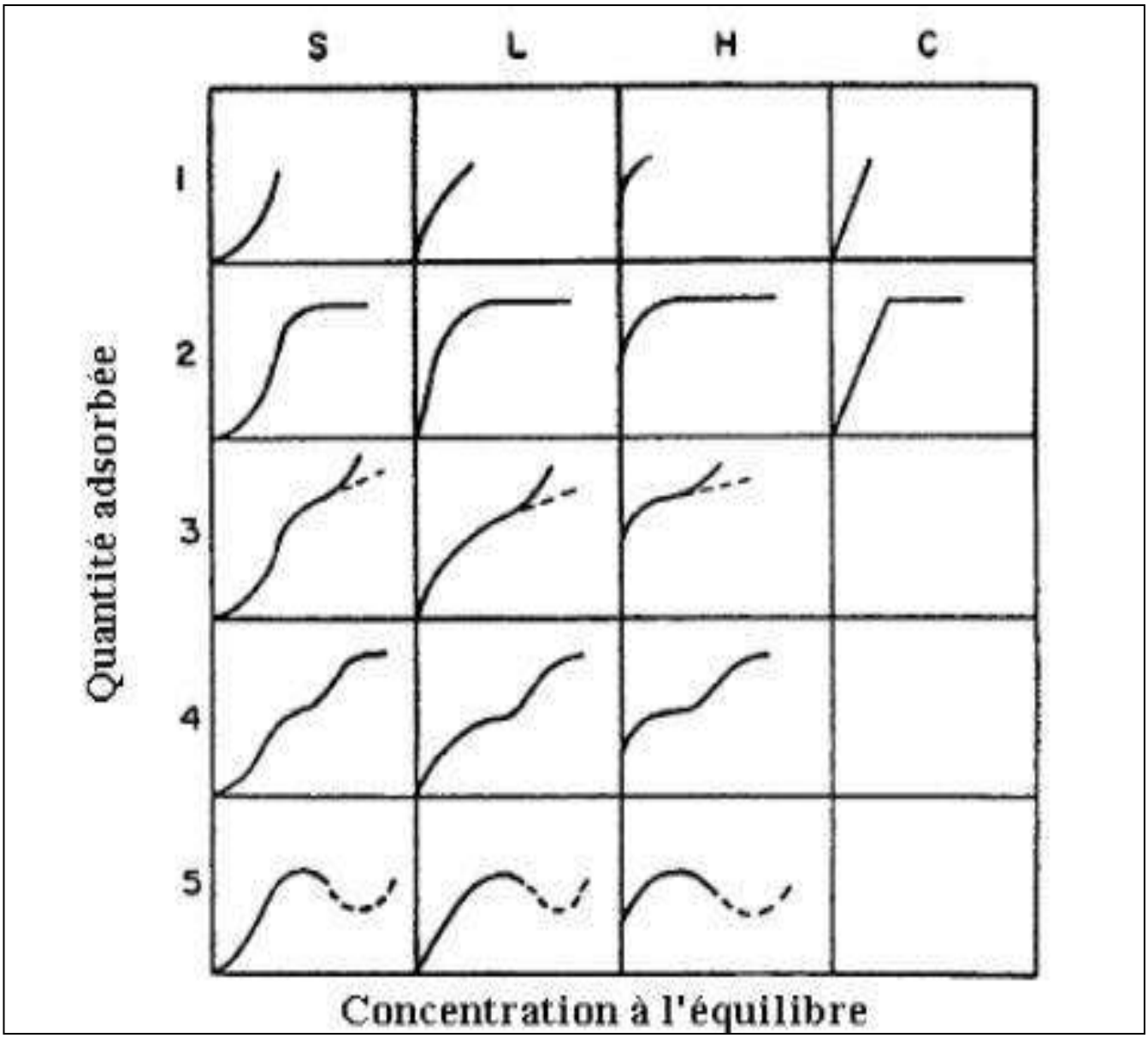


Figure II.4 : Classes des isothermes d'après Gilles et coll [45].

- **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contres les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

- **Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, uneconcavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure dela progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entreles molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les moléculessontadsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quandles molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre lesolvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [46].

- **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [46].

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont crées au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [46].

II.4.3.1.Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc…) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc…). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [46] .

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)*V}{m} = \frac{X}{m} \text{.....(II.1).}$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L).

C_e: concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); X = (C0 - Ce)*V.

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

II.4.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à trois paramètres. Nous avons plusieurs modèles tels que le modèle de Redlich-Petrson et le modèle de Langmuir-Freundlich. Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas suivant que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas.

Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évaluer à partir de ce coefficient R^2 ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

II.4.4.1Modèle de Langmuir [47]

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse.

Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.

- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.

- L'adsorption se fait en monocouche.

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

A une température constante, la quantité adsorbée q est liée à la capacité maximale d'adsorption q_m.

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \frac{K_L C_e}{(1+K_L C_e)} \quad \text{.....(II.2).}$$

Avec :

q_e: Quantité à l'équilibre de soluté utile pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g).

q_{max}: quantité maximale adsorbable (mg/g).

k_l: Constante de Langmuir (L.mg-1).

C_e: Concentration de l'adsorbât en phase liquide à l'équilibre (mg.L-1).

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, RL qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, RL est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_e)} \quad \text{.....(II.3).}$$

Si :

- ✓ $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable.
- ✓ $R_L > 1$ l'adsorption défavorable.
- ✓ $R_L = 1$ adsorption linéaire.
- ✓ $R_L = 0$ adsorption irréversible.

La linéarisation de cette équation nous donnera une droite de pente ($1/q_{max}$) et d'ordonnée à l' origine ($1/k_{L*}q_{max}$)[47].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \text{ ……(II.4).}$$

II.4.4 .2Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich était empirique (Van Bemmelen, 1888 ; Freundlich, 1909), basé sur la relation entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide qe et la concentration de composé restant en solutionC_e.

$$q_e = K_F\ C_e\text{^}\ (1/n). \text{ ……..(II.5).}$$

Où :

K_F : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant.

1/n : l'affinité du soluté pour l'adsorbant ; constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques (n < 1).

K_F **:**Donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque.

K_F **:**Augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\text{Ln}\ (q_e) = \text{Ln}\ (K_F) + 1/n\ \text{Ln}\ (C_e) \text{……(II.6).}$$

Le graphe décrivant Ln (q_e) en fonction de Ln(C_e) donne une droite de pente1/n , dont l'ordonnée à l'origine est Ln(K_F). Selon cette équation, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne comporte pas de plateau strict de saturation [48].

II.4.4.3Autre modeles

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interaction enter les adsorbants et les adsorbat (moéle de temkin ,dubinin – Radushkevich).

II.4.5.Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces charbons actifs dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté quatre modèles de cinétique

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO).

II.4.5.1Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{……(II.7).}$$

Où :

L'expression est donnée par Lagergren [47] :

K_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption (min^{-1}).

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

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

t: temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$ l'équation devient ;

$$\ln(q_e-q_t)=\ln q_e-k_1 t \text{ ……(II.8).}$$

(On trace $\ln (q_e-q_t) = f(t)$, on obtient une droite de ponte égal à la constante de vitesse k_1 et l'ordre à l'origine relatif à $\ln q_e$.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [49].

II.4.5.2Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [50]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e-q_t)^2 \text{……(II.9).}$$

Où :

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

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

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

t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$t/q_t=1/(K_2 q_e^2)+t/q_e \text{……...(II.10).}$$

II.5.Les types des adsorbants

Types d'adsorbants L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

II.5.1.Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu paracidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si OH conduisent à des liaisons hydrogène.

il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et lesmacroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m2 /g [44].

II.5.2.Les zéolites

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO4 et AlO4, de formule globale (AlO2M, nSiO2) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structuremicroporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m2 /g mais, ils présentent une bonne sélectivité [51].

II.5.3.Les argiles

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres [52]. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale (Al2O3, XSiO2, YH2O).

II.5.4. Le charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applicationsdomestiques et industrielles [47] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [42]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation…ect). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [53]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [42], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

II.5.4.1.Définition de charbon actif

Le charbon actif est un adsorbant hautement poreux. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite [54]. Ces feuillets sont regroupés en une structure granulaire ou monolithique, traversée de pores allant de quelques Angströms (espaces inter-foliaires) à quelques dizaines de nanomètre. Les réseaux de pores sont des canaux créés dans un squelette rigide de couches désordonnées d'atomes de carbone, empilés de façon inégale, créant une structure hautement poreuse de recoins, de fissures et de crevasses entre les couches de carbone.

Le charbon actif peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale et végétale. Les matières premières (précurseurs) et la méthode d'activation utilisées dans sa préparation influent sur les propriétés de charbon actif. Il est souvent caractérisé par une structure microporeuse avec une grande surface interne entre 250 m2/g-2500m2/g.

Les propriétés chimiques de charbon actif augmentent la capacité d'adsorption des matières organiques et inorganiques.

Les charbons actifs jouent un rôle très important dans la protection de l'environnement, purification de l'eau, élimination des polluants atmosphériques, la purification des gaz, la séparation des mélanges de gaz et la récupération des solvants [55, 56].

II.5.4.2.Propriétés physique – chimique

II.5.4.2.1.Propriétés physiques

- **Microstructure de CA**

La microstructure des charbons actifs contient des Unités Structurales de Base (USB) qui sont proches de celles du graphite pur [57]. Cette microstructure se présente sous la forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers voir **Figure**.a La structure du graphite est représentée sur la Figure I.b Où l'on remarque que les atomes de carbones sont rangés par plans parallèles successifs distant de 0, 335 nm. Sur chaque plan parallèle les atomes de carbones constituent un réseau d'hexagones de 0,142 nm de côté ayant un atome de carbone à chaque angle.

Les charbons actifs présentent une structure amorphe faite d'USB et proche du graphite plus ou moins relié entre eux [58].

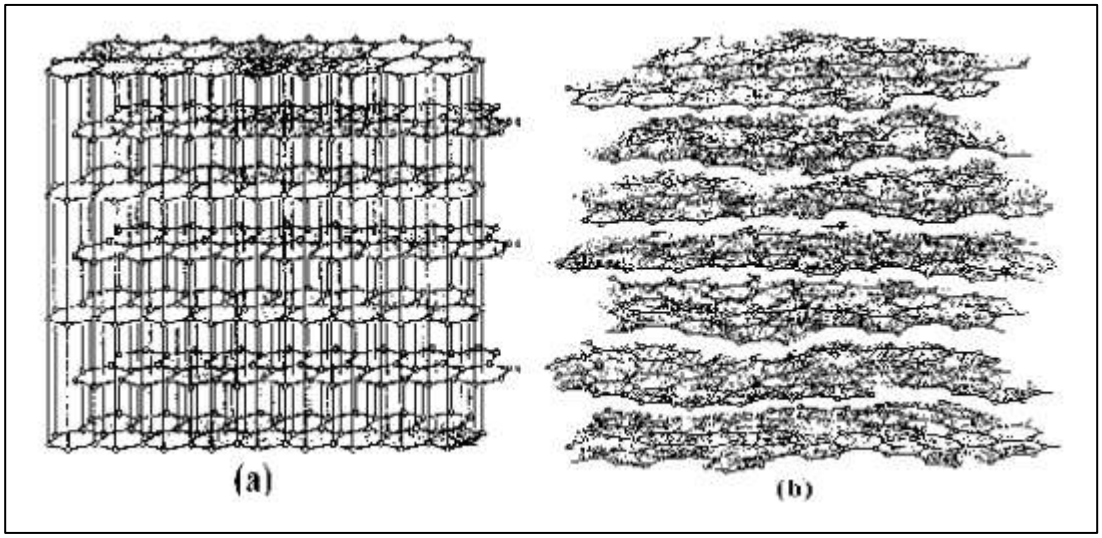


Figure II.5 : (a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif, (b) Vue symbolique du graphite [58].

- **Texture de C.A (porosité)**

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Dans un charbon activé on peut trouver des pores de différentes tailles en même temps. La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) est fondée sur leurs tailles) [59]. La porosité est classifiée de la manière suivante : trois catégories de pores ont été définies : micropores, mésopores (ou pores de transition) et macropores [60].

II.5.4.2.2 .Propriétés chimiques

- **Composition globale du charbon actif**

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, …) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA. La partie inorganique (les minéraux) du charbon actif, (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation et être aussi à l' origine des propriétés catalytiques du charbon actif en oxydation de polluants. L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S…) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines…) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon actif. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution [61].

- **Propriétés superficielles du charbon actif**

Comme il a été suggéré précédemment, les irrégularités et l'existence d'hétéroatomes (oxygène, hydrogène, métaux...) dans la structure cristalline du charbon actif permettent la formation de groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant (nature dépend essentiellement du matériau initial) et des procédés d'activation [62,63] .Ces groupements fonctionnels confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques. Les techniques spectrales (IR), polarographiques et les titrations ont permis de caractériser certaines fonctions .

- **Les fonctions de surfaces du charbon actif**

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface [64]. Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs [60].

A la surface des charbons activés on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [65]. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques [62].

II.5.4.3. Les types de charbon actif

Le charbon actif (ou activated carbon) est unepoudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structuremicroporeuse (figure). C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes: en poudre ou en granulé.



Figure II.6:charbon actif.

- **Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 µm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous produits d'ozonation diminue**.**

- **Charbon actif en granulé (CAG)**

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG Les pesticides et les composés sapides sont les principaux micropolluants organiques. L'élimination de la matière organique sous forme de carbone organique dissous biodégradable fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bioélimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon, cette colonisation du filtre demande 1 à 2 mois**.**

II .5.4.4. Fabrication de charbon actif

II.5.4.4.1. fabrication

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long desprocessus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés demanière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en nombre restreint) etne peut être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire. Enconséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation les goudrons et autres matières carbonées désorganiséesissues de la décomposition du composé organique qui obstruent les pores. La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de« cristallites » polyaromatiques appelés Unités Structurales de Base (USB). Comme l'ordre dans lequel les feuillets sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite, on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau [41].

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes.

Lamatière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puistamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie fraction en poudre et fraction en granulés; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif

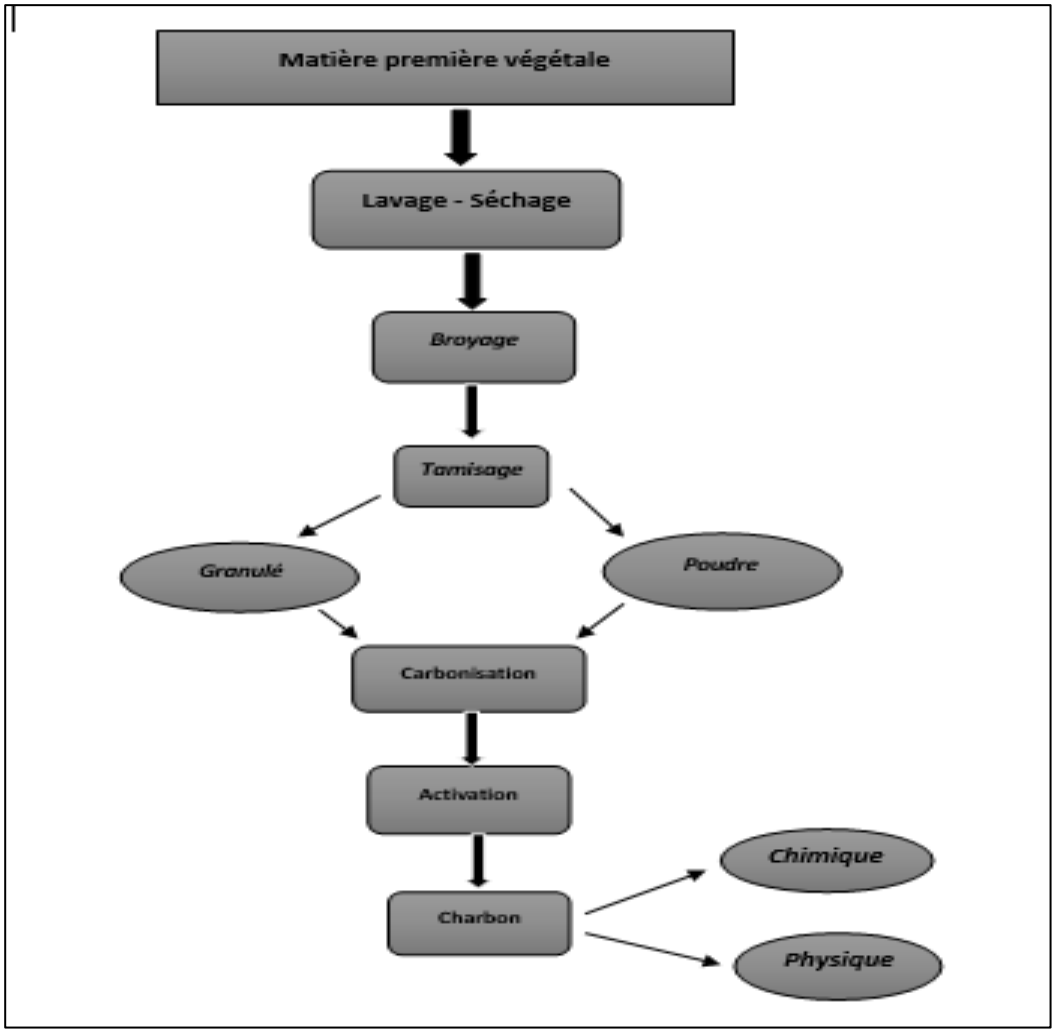


Figure II.7 : Les étapes de fabrication du charbon actif.

II.5.4.4.2.Choix de charbon actif

Les charbons actif produits à partir des matières premières végétales, minérales ou animales par activation physique lorsqu' ils sont des matériaux de carbone poreux avec taux élevé de carbone et de faibles taux en composés inorganiques qui utilisé comme source de matière première comme des produits agricoles (coque d'amande, noyaux d'olives, noix de coco ….).

II.5.4.5 .Production de charbon actif

II.5.4.5.1. Activation chimique

La préparation du charbon actif par activation chimique est un procédé à une seule étape dans lequel la carbonisation et l'activation sont effectuées simultanément. L'activation chimique est considérée comme une méthode appropriée pour la production de charbons actifs hautement microporeux. Les agents d'activation les plus utilisés sont l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et le sulfure de potassium. On trouve également d'autres agents chimiques tels que les hydroxydes d'un métal alcalin, du chlorure de magnésium ou bien de calcium. Tous ces produits sont des agents déshydratants forts. Initialement, le précurseur est imprégné dans un agent activant chimique pendant un temps afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. L'imprégnation entraîne une modification du squelette carboné par la création d'une structure et d'une surface poreuse, déshydrate l'échantillon, inhibe la formation de goudron et l'évolution des composés volatils, ce qui améliore le rendement du processus de carbonisation [66,67]. En outre, la température nécessaire pour la pyrolyse est également inférieure à celle nécessaire pour l'activation physique, ce qui favorise le développement d'une structure poreuse. Dans ces conditions, on forme des cristallites élémentaires de dimensions plus petites (micropores) [68].

II.5.4.5.2 .Activation physique

Les résidus de productions agricoles doivent subir un traitement supplémentaire de façon à transformer la matière organique en graphite. Ceci se fait à l'aide d'une étape de « carbonisation ». La carbonisation est la décomposition thermique des matières organique carbonées sous vide ou sous atmosphère inerte dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées comprises entre 600 et 800 °C pour obtenir un solide amorphe riche en carbone [69].

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse différente en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage. D'après les études d'Elena Fernandez [70].

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné « carbonisât », avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation, de cette façon le carbonisât devient un « charbon activé » [71].

II.5.4.5.3. Pyrolyse (Carbonisation)

L'objectif principal de la carbonisation est de réduire la matière volatile du précurseur afin de le convertir en une forme appropriée pour l'activation. Pendant la carbonisation, la teneur en carbone du produit atteint une valeur d'environ 80%. Par carbonisation, la plupart des éléments non-carbone, l'hydrogène et l'oxygène, sont d'abord éliminés sous forme gazeuse par décomposition pyrolytique de la matière de départ et les atomes libres du carbone sont regroupés en formation cristallographique organisée connue sous le nom de cristallites graphitiques élémentaires. La carbonisation du matériau lignocellulosique débute au-dessus de 170 ° C et se termine autour de 500 °C à 600 °C.

Le taux de pyrolyse est fortement influencé par la teneur en humidité de la matière première. D'autres facteurs importants sont le chauffage uniforme et la température de carbonisation qui ne doit pas être très élevée. Le produit carbonisé a une faible capacité d'adsorption car leur surface interne est trop faible et n'a pas de structure poreuse développée. Probablement une partie du goudron formé reste dans les pores entre les cristallites et sur leur surface [72].

II.6.Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface, et de différencier entre la physisorption et la chimisorption.

Nous avons présenté aussi les différents types d'isothermes d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer et pour décrire le comportement de ces isothermes. Dans le chapitre qui se suit en va entamer la partie expérimentale en présentant les différents méthodes et matériels utilisés pour réaliser le phénomène d'adsorption en batch.

CHAPITRE III:
PRCEDURES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ANALYSES

III.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à présenter une étude expérimentale de l'adsorption sur un support naturel qui est le charbon actif réalisé à partir de la coquille d'amande. Cet adsorbant est utilisé pour la récupération d'un colorant anionique s'agit de méthyl-orange, à partir d'une solution aqueuse. Les effets des conditions opératoires tels que le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant et la température ont été étudiés.

III.2.Produits et matériels utilisés

III.2.1.Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de notre étudesont regroupés dans le tableau(III.1)

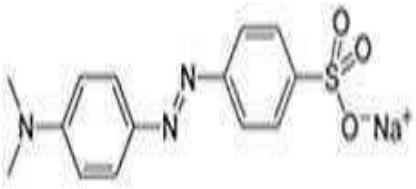
Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés.

Produit chimique	**Densité**	**Masse molaire (g /mol)**	**Pureté (%)**
H2SO4	1.83 g/l	98.07	96
KOH	56.1056 g/mol	56.105	/
H3PO4	1.68-1.71 g/cm-3	98	85
NaHCO3	2.2 g/cm3	84.007	/
NaOH	2.13 g/cm3	40	98
HCl	1.83 g/cm-1	34.46	36-37
Na Cl	2.17 g/cm3	58.44	99.8

III.2.1.1 .Méthyle orange (MO)

Le colorant méthyle orange est un composé organique anionique de formule globale $C_{14}H_{14}N_3N_aO_3$S. C'est une molécule organique appartenant à la famille des azoïques .Choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de la taille moyenne.

Tableau III.2 : Les caractéristiques de méthyle orange [73].

Nom commercial	**Méthyle orange**
Nom selon l'IUPAC	4-((4-diméthylamino) phényle diazényl) benzène sulfonâtes de sodium
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3N_aO_3$S
Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	327 ,33
λmax (nm)	464
Famille	Colorant anionique
Point de fusion (c°)	>300

III.2.2.La coquille d'Amande

La coquille d'amande est le matériel lignocellulosique formant l'endocarpe épais du fruit d'amandier qui présente plus de 50 % du poids total de la graine. Elle constitue par ce pourcentage une quantité importante de l'exploitant, par exemple comme matière première utilisée pour la préparation des charbons actifs [74].



Figure III.1: La coquille d'Amande.

III.2.3. Matériels utilisées

Pour mener à bien cette étude nous avons utilisé les équipements ci-dessous et qui sont disponibles au niveau du hall de technologie de notre université.

Tableau III.3 : Liste des équipements.

Equipements	**Références**
- pH mètre	-Marque : OHAUS -Model : STARTER3100
- Etuve	-Marque : Memmert -Model : UNB
- Four à moufle	-Marque : Nabertherm Model : L-151T3RN LT
- Agitateur chouffant	-Marque : OVAN / HELDOLPH - Model : MCG15E / MR Hei-Standard
-Balance	-Marque : Sartorius - Model : ED124S
- Thermomètre	-Marque : HANNA -Model : Checktemp °C
-Spectrophotomètre UV-visible	-Marque : SHIMADZU -Model : UV-1280
-FTIR	-Marque : SHIMADZU -Model : RTIR 8400

III.3.Préparation de charbon actif

III.3.1.Préparation de matière première

Le charbon brut est préparé à partir des coquilles d'amande qui ont été lavées abondamment à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures.

Elles sont ensuite broyées et tamisées pour ne retenir que la fraction comprise entre 0,315 et 0 ,63 mm Figure(III.1) et Figure (III.2).

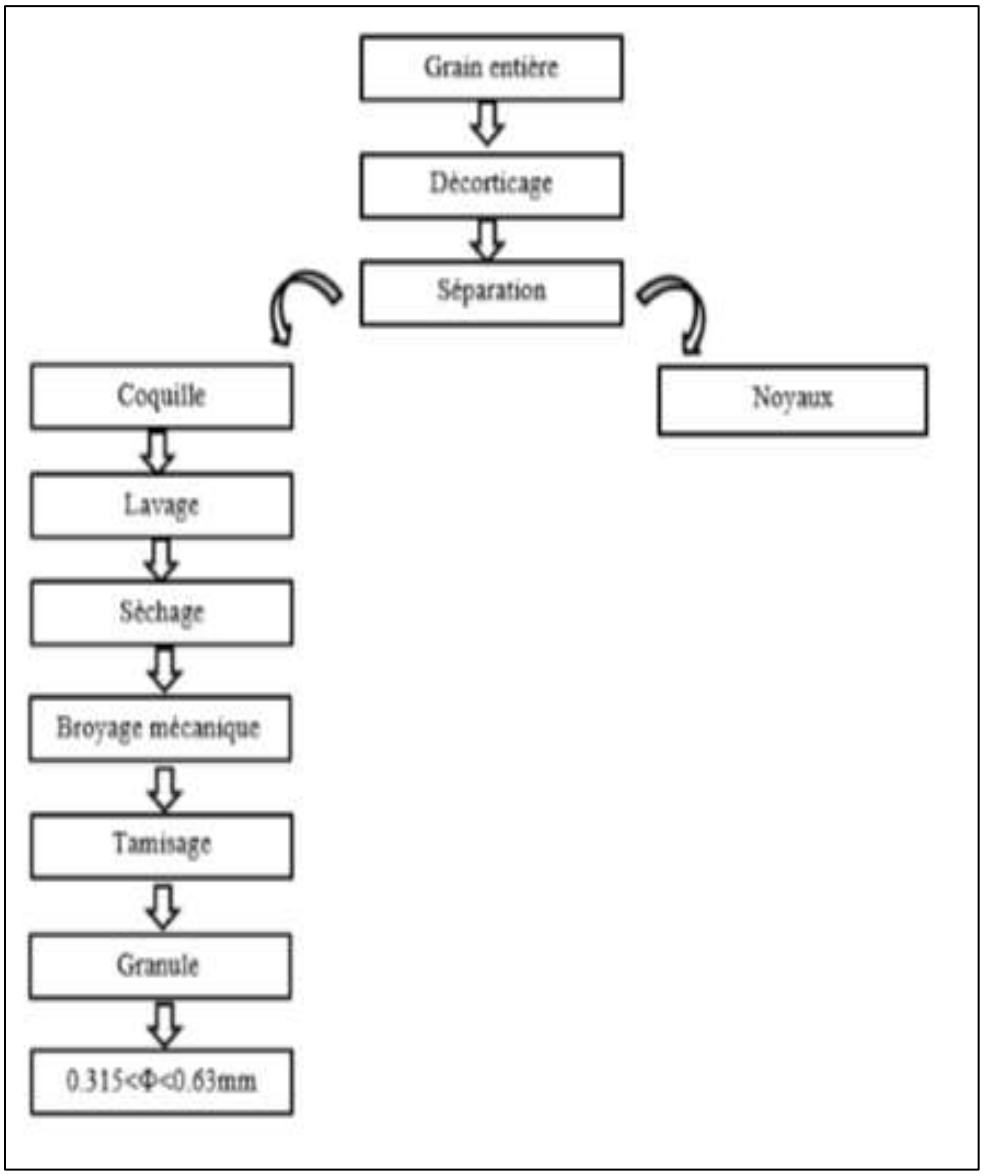


Figure III .2 : Etapes de préparation de matiere premiere**.**

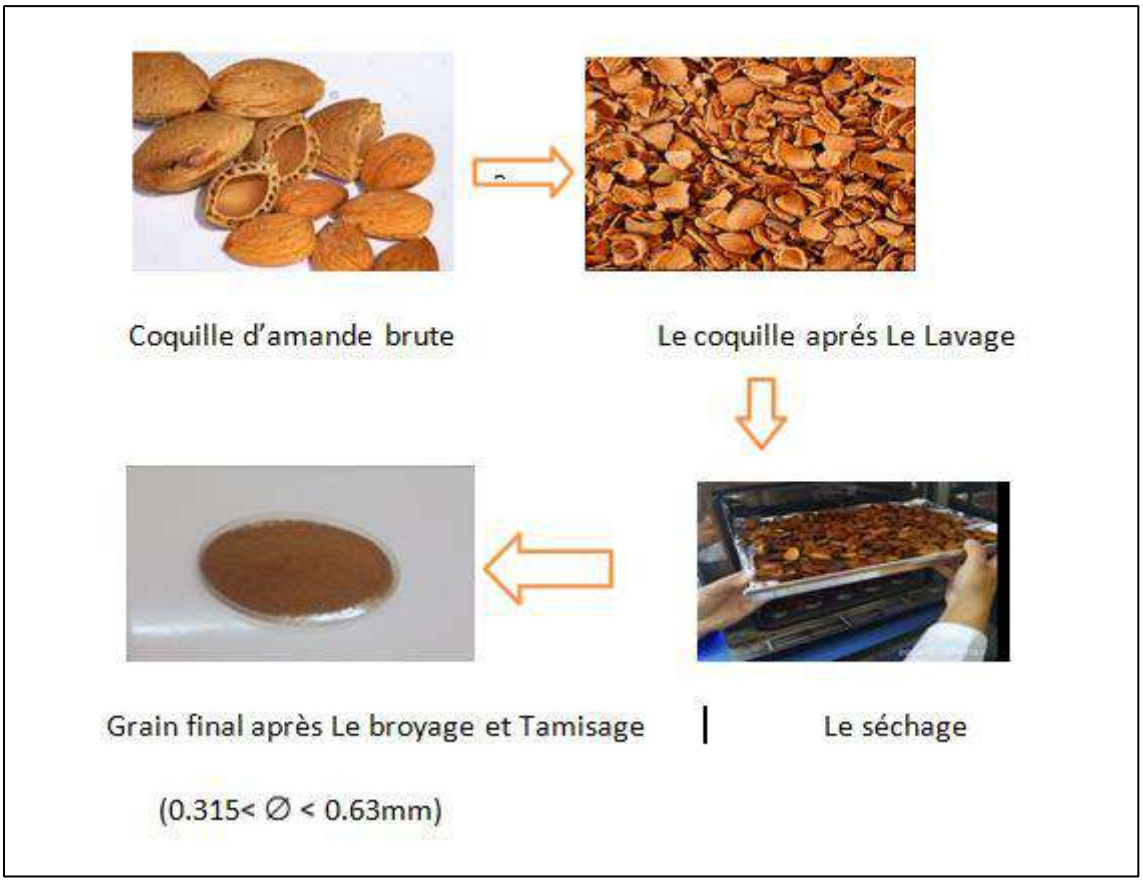


Figure III.3 : Préparation des grains de la coquille d'amande.

III.3.2.Le Lavage

Dans cette étape on lavées Le coquille obtenues plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer toute les poussières et les impuretés jsqu'à l'obtention des eaux de lavage claires [75].

III.3.3.Le séchage

Après Le séchage de la coquille a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 105 °C.

III.3.4.Le broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, coquilles d'amandes broyés à l'aide du broyeur puis manuellement. .

III.3.5.Le Tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à des diamètres 0.315 et 0.63 mm.

Les échantillons sont conservés dans des flacons pour les tests ultérieursloin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques.

III.3.6.Caractérisation de la matière première

III.3.6.1.Détermination de taux d'humidité

Pour la détermination du taux d'humidité, une quantité de 3 g de grains de coquilles d'Amande a été mise dans une étuve à 105 °C pendant 2 h. Pour calcul de taux d'humidité nous avons utilisé la relation suivante :

$$H(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III.1).$$

H% : Taux d'humidité.

m_i: La masse de la coquille avant le séchage (g).

m_f : La masse de la coquille après le séchage (g).

III.3.6.2.Détermination du taux de cendres

La détermination du taux de cendres a été effectuée par calcination d'une masse de 20g de coquilles d'Amande dans un four à moufle à 700 °C.

Pour le calcul du taux de cendre nous avons utilisé la relation suivante :

$$C(\%) = \frac{m_f}{m_i} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III.2).$$

C% : taux de cendre.

m_i : La masse initiale avant la calcination (g).

m_f : La masse finale après la calcination (g).

III.3.6.3.Détermination de la masse volumique

En absence d'un pycnomètre on a estimé la masse volumique des grains de coquilles d'Amande en utilisant une éprouvette de 25 ml. Pour ce faire on a rempli l'éprouvette avec un volume V1 d'eau puis on a ajouté au volume V1 une masse m1 de grains de coquilles d'Amande sec. Pour la

détermination du volume des grains de coquilles d'Amande on a mesuré le volume V2 qui a monté dans l'éprouvette.

Pour le calcul de la masse volumique on a utilisé la formule ci-dessous :

$$\rho = \frac{m}{v} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (III.3).$$

v = v2 - v1 =la masse volumique (g/ml).

m : la masse de coquille (g).

v : le volume occupé par la coquille.

V_1= le volume d'eau initial.

V_2= le volume d'eau final.

III.3.7.Activation chimique

L'activation du charbon actif a été effectuée comme suit [76] :

III.3.7.1.Activation chimique acide (CAa)

- chimique par l'acide phosphorique (H3PO4): une masse de graine de coquille d'amande 25g a été déposée dans un bêcher contenant 25 mL d'acide phosphorique à 85 %
- La solution a été séchée dans une étuve à 105 C pendant 24 heures .Après chauffage, la coquille activée par l'acide prend la forme d'un disque. Ce dernier est broyé avec un mortier manuel et lavé avec l'eau puis neutralisé par une solution de NaHCO3 à 0.5 N.
- Le charbon actif obtenu par l'activation acide (CAa) a été lavée de nouveau avec l'eau, jusqu'à atteindre un pH 6 dans l'eau résiduelle puis CAa séché enfin dans un étuve à 105 °C pendant 24h. Le CAa obtenu a été conservé dans un flacon bien fermé.
  La figure III.4 montre l'état final du CAa préparé.

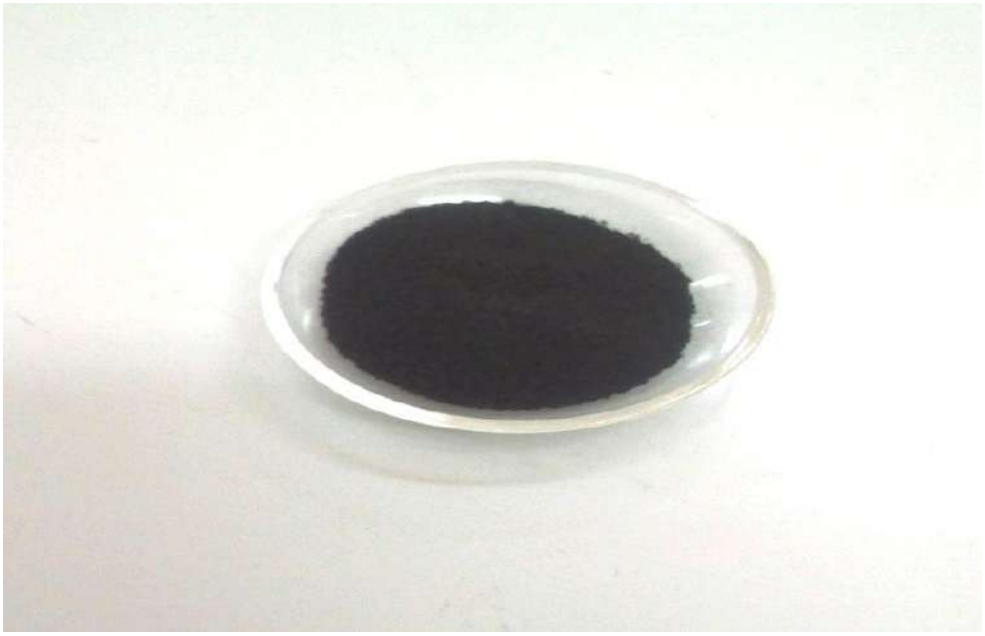


Figure III.4 : Charbon actif acide préparé (CAa).

III.3.7.2 .Activation chimique basique (CAb)

- Activation chimique par H_2SO_4: une masse de graine de coquille d'amande 25g a été déposée dans un solution de H2SO4 (97%) pendant 24h puis lavée plusieurs fois avec l'eau jusqu'à atteindre un pH 6 dans le liquide résiduel.
- Cette dernière a été immergée dans 100 ml KOH (2N) sous agitation à 85 °C pendant 2h. Pour obtenir le charbon actif (CAb), le liquide a été filtré pour séparer les grains de coquilles activés et séchée à 120°C pendant 24h. Le CAb obtenu a été conservé dans un flacon bien fermé. La figure III.5 montre l'état final du CAb préparé.



Figure III.5 : Charbon actif basique préparé (CAb).

III.4.Application des charbons actifs préparés sur le méthyle orange

III.4.1.Courbe d'étalonnage de méthyle orange

Pour déterminé la courbe d'étalonnage on à réaliser des dilutions à partir de préparation de solution mère d'une concentration de 20ppm de phénol à fin de préparer une gamme de concentration de 10 .5. 2 ,5. 1,25. 0 ppm. La lecture de la densité optique a été effectuée en utilisant l'UV-visible (UV-1280). La courbe d'étalonnage est montrée dans la figure (III.6) .

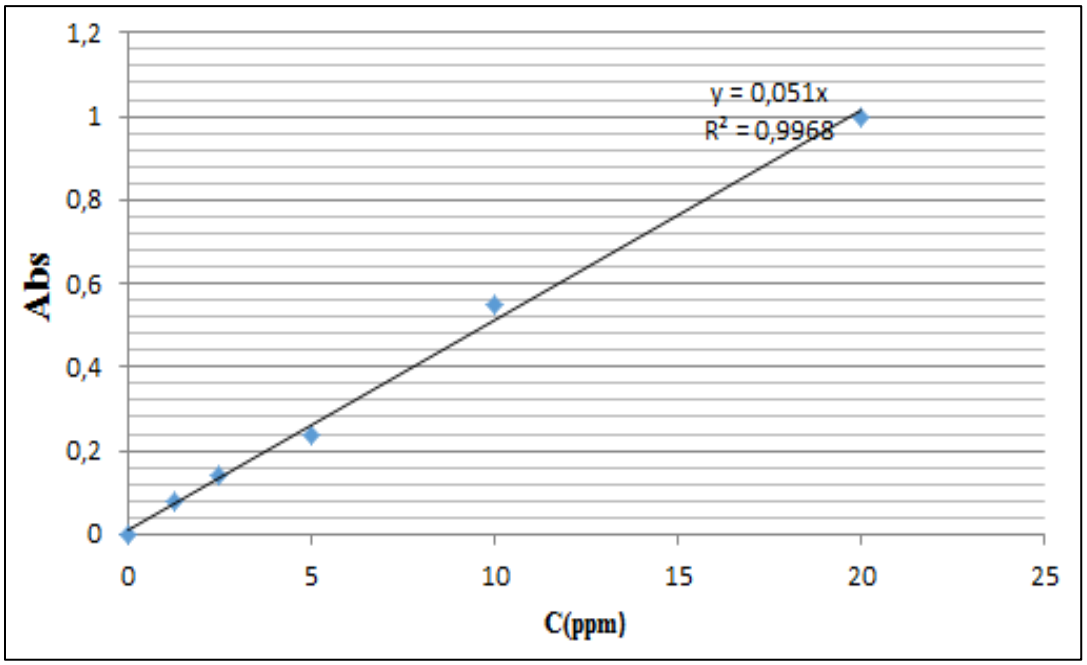


Figure III .6 : Courbe d'étalonnage de méthyle orang.

III.4.2.Etude de l'élimination du méthyle orange

Toutes les expériences ont été réalisées dans un système batch, dans une cellule électrochimique, où des échantillons d'adsorbant sont mis en contact avec des solutions aqueuses de colorant de 100 ml de volume, à un pH donné. Les mélanges sont menus à une agitation mécanique. Les échantillons sont analysés ensuite par spectroscopie Ultra-Violet-Visible avec une longueur d'onde λmax = 465 nm. Les pH initiaux et finaux de la phase aqueuse sont mesurés à l'aide d'un pH mètre digital. Dans cette étude, nous avons essayé d'optimiser les paramètres suivants [77] :

- Le temps de contact.
- Le pH de la solution aqueuse.
- La masse de l'adsorbant.
- La température de la solution.
- La concentration initiale de colorant.

III.4.2.1 Influence du temps de contact

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert d'un soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases est un facteur important .En effet une adsorption rapide des solutés avec établissement de l'équilibre dans une période courte explique les propriétés remarquables de l'adsorption pour son utilisation dans le traitement des effluents [78].

Les essais relatifs pour déterminer l'effet du temps de contact ont été réalisés à température ambiante et à pH =7 de la solution .La concentration initiale en colorant est $C_{0=}$ 10ppm. La masse d'adsorbant de (CAa et CAb) est de 0.2 g .L'ensemble est mis sous une agitation moyenne de 250 tr/min. Des prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction du temps pour la détermination du rendement d'adsorption (E(%)). Puis nous avons déterminé la variation de la concentration de MO résiduel en solution aqueuse utilisant UV.

III.4.2.2. Influence du PH

Le pH initial de solution colorée est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il à un effet sur la quantité adsorbée .Il changer la charge de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorption [79].

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption. La concentration initiale du solution de méthyle orange était de 10 ppm. La solution aqueuse est portée à différentes valeurs du pH (2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12), pour 0,2 g d'adsorbant (CAa et CAb) et à température T= 25 c°. Les mélanges ont été maintenus sous agitation constante de 250 tr/min pendant 40 min .

L'ajustement du PH a été réalisé en y additionnant quelques gouttes d'acide (HCL) à (0,1 N) ou de la base (NaOH) à (0 ,1 N), ensuite les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible.

III.4.2.3. Influence de la masse

L'adsorption de méthyle orange sur les deux charbons (CAa et Cab) a été réalisée à température ambiante en variant les masses de l'adsorbant et qui prennent les valeurs suivantes: 0.1 ; 0.2 ; 0, 3 ; 0,4 ; 0,5 g et un pH=2pour CAa et pH=6 pour CAb, une concentration de 10 ppm de MO et une durée de 40min.

III.4.2.4.Influence de la température

La température est un facteur important qui conditionne le comportement d'un adsorbat vis-à-vis d'un adsorbant [80]. En outre, la solubilité d'un sel est en fonction de la température du milieu. Afin d'illustrer l'influence de ce paramètre sur l'adsorption, des échantillons de 0,2g du support CAa et CAb sont mis en contact avec des solutions de 10ppm en MO pendant 40 min à pH= 2 pour le CAa et pH=6 pour le Cab, sous une vitesse de 250tr/min et à différentes températures.

III.4.2.5. Influence de la concentration du méthyle orang dans la solution.

Pour cette présente expérience, à température ambiante, des échantillons de 0,2g du support de CAa et CAb sont mis en contact avec des solutions de100 ml de MO, à pH =2 (CAa) et pH=6(CAb). Les concentrations initiales de la solution du MO varient de 10 à40 ppm. La vitesse d'agitation était de l'ordre de 250 tr/min pendant 40min.

III.4.3.Détermination du taux d'élimination du colorant

Le taux d'élimination du BM est définit comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbé à l'instant t donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$E\% = \frac{(C_0 - C_t) * 100}{C_0} \text{.....(III.4).}$$

E% : taux d'élimination de colorant (%).

$\mathbf{C_0}$: Concentration initial de colorant (mg/l).

$\boldsymbol{C_t}$**:** Concentration a l'instante t (mg/l).

III.4.4.Calcul de la quantité adsorbée

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \text{.....(III.5).}$$

$\mathbf{q_t}$: Quantité de MO adsorbée par le boisorbant (mg/g).

$\mathbf{C_0}$: Concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/l).

$\mathbf{C_t}$: Concentration résiduelle de la solution de MO à l'instant t (mg/l).

m : masse d'adsorbant(g).

V : Volume initial de solution de colorant (l).

III.5.Méthodes d'analyses

Les méthodes d'analyse qui ont été utilisées dans cette étude sont la spectrophotométrie UV-Visible et la spectroscopie infrarouge (IR) :

III.5.1.La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'abondance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce: - Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes ; ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultraviolet. - Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci, les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'ondes et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu. - Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde (λ) traversant un milieu homogène d'épaisseur L. Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert [77] :

$$A = \varepsilon L.C = \mathrm{LOg}(\frac{I_0}{I})$$

Avec:

A : Absorbance.

Ɛ : coefficient d'extinction molaire (mol-1.l.cm-1).

L : Epaisseur de la cuve (cm).

C: Concentration molaire du composé dosé (mol/L).

$\mathbf{I_0}$: Intensité initiale de la lumière traversée.

I : Intensité de la lumière transmise.

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur.

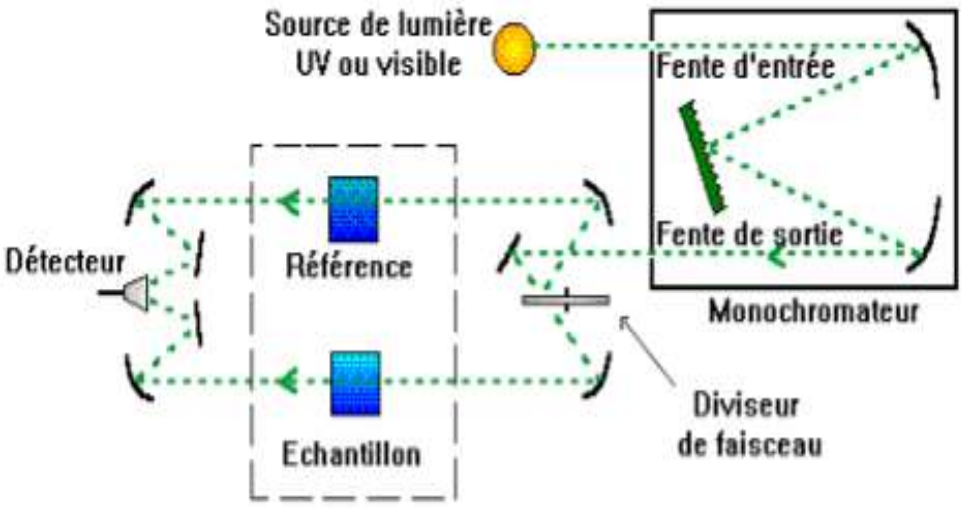


Figure III.7: Schéma d'un spectrophotomètre [77].

III.5.2.Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnent infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans lematériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge est compris entre 4000 cm-1 et 400 cm-1 (2,5-25μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'absorption de l'énergie dépend de la géométrie de la molécule, en particulier de sa symétrie et la position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et structure donné,

va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption [77].

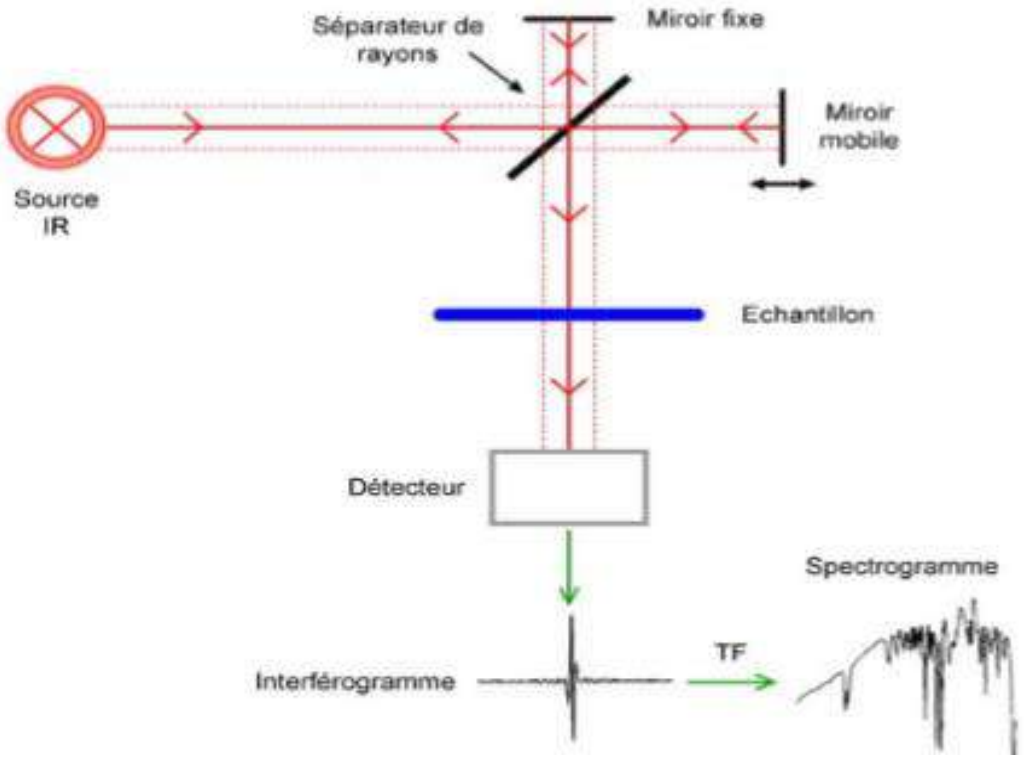


Figure III.8 : Schéma d'une spectroscopie infrarouge [77].

Nos analyses ont été effectuées avec spectrophotomètre de marque Shimadzu de type DR-800Z, sur une gamme de 400 à 4000 cm-1 avec une résolution de 4 cm-1. Pour procéder à l'analyse de nos échantillons, on a utilisé la méthode de pastillage avec le bromure depotassium (KBr) fabriquées en respectant les proportions suivantes : 80% de KBr et 20% de matériau finement broyé. Pastillage avec le bromure de potassium est la technique la plus utilisée pour les solides, son avantage consiste dans le fait que le bromure de potassium n'induit pas de bande IR additionnelles. Elle consiste à mélanger intimement la substance solide avec une quantité de bromure de potassium, dans un mortier et finalement comprimée dans une presse hydraulique sous vide. Le matériau se transforme sous un flux froid en une tablette transparente (pastille). Cette pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux [77].

III.6.Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les différents produits et matériels utilisés pour effectuer l'adsorption de MO sur le charbon actif dont les étapes de son préparation à partir de coquilles d'amande ont été illustrées. Le mode opératoire relatif à l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption du MO sur le charbon actif est bien démontré.

Dans le prochain chapitre on va montrer les résultats et les discussions de différentes expériences réalisées.

CHAPITRE IV :

RESULTATS

ET

DISCUSSIONS

IV.1.Introduction

Dans le but d'examiner et d'étudier la capacité et l'affinité de nos supports, envers les polluants organiques contenue dans l'eau, nous avons choisi le méthyle orange (MO) comme adsorbats.

Ce chapitre consiste à étudier l'élimination par adsorption du MO sur la coquille d'amande et présenter les résultats issus de l'étude menée expérimentalement ainsi que leurs discussions.

IV.2.Caractérisation de la matière première

IV.2.1.Taux d'humidité

Après séchage pendant 2 h à 105 °C dans l'étuve de 3 g de grains de coquilles d'Amande, la masse mesurée était de 2.8 g. Le taux d'humidité obtenu après calcul représentait seulement 6.66% du poids total des grains de coquilles d'Amande. Ce qui montre que 93.3% du poids est composé de la matière organique et minérale.

IV.2.2.Taux de cendres

La masse de résidu solide restante la calcination d'une masse de 20 g de gains de coquilles d'Amande dans le four à moufle était de 1 .32 g. Le taux de cendre en pourcentage calculé après calcination a donné une valeur de 6.6% en masse. Ce qui montre les gains de coquilles calcinés sont composé d'environ de 93.4% de matière organique en masse ce qui est bénéfique pour la valorisation de ce type de déchets.

IV.2.3.La masse volumique

Pour la détermination de masse volumique des gains de coquilles d'Amande on a utilisé la méthode de l'éprouvette au lieu de pycnomètre. Le calcul à donner une masse volumique de $1.20\ g/cm^3$.

IV.3.Caractérisation physico-chimique des charbons actifs utilisés

IV.3.1.Analyse par spectrométrie Infrarouge

Les spectres IRTF des grains de coquilles d'Amande activés et non activés ont été analysés en utilisant le spectromètre à transformé de Fourier 1720-x, sur une gamme de 400 à 4000 cm1 et une résolution de 4 cm^{-1}. Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr. Les résultats d'analyse sont présentés ci-dessous.

IV.3.1.1.Spectres IR-TF de coque d'amande

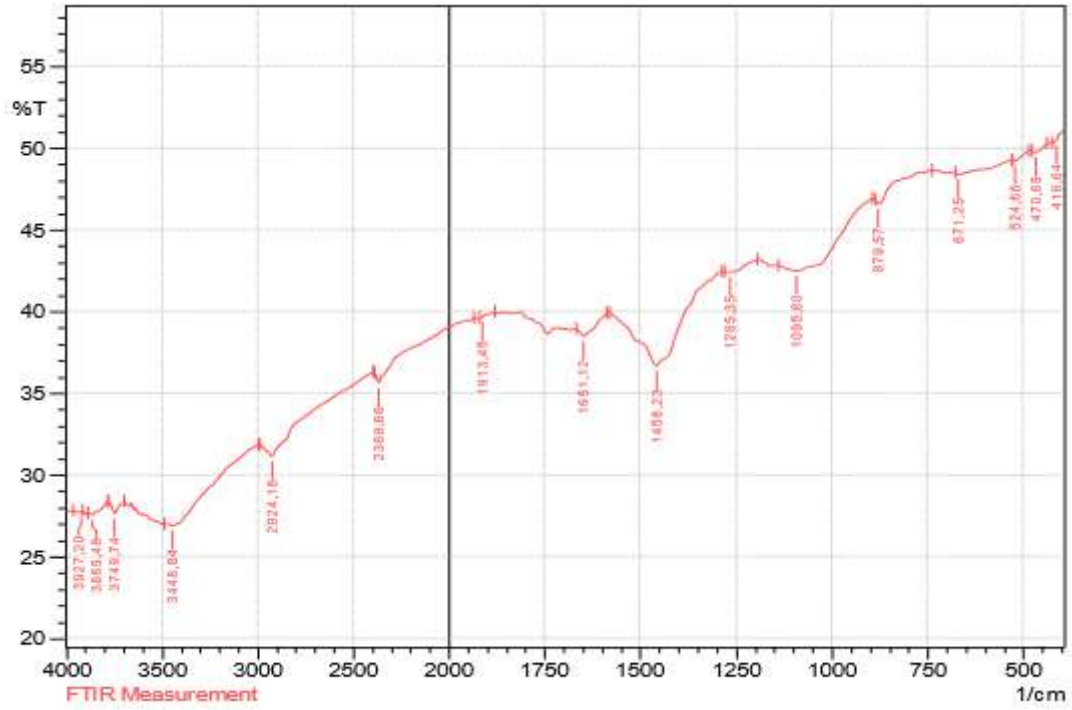


Figure IV.1: Spectres IRTF de coque d'amande.

IV.3.1.2.Spectres IRTF de charbon active voie acide

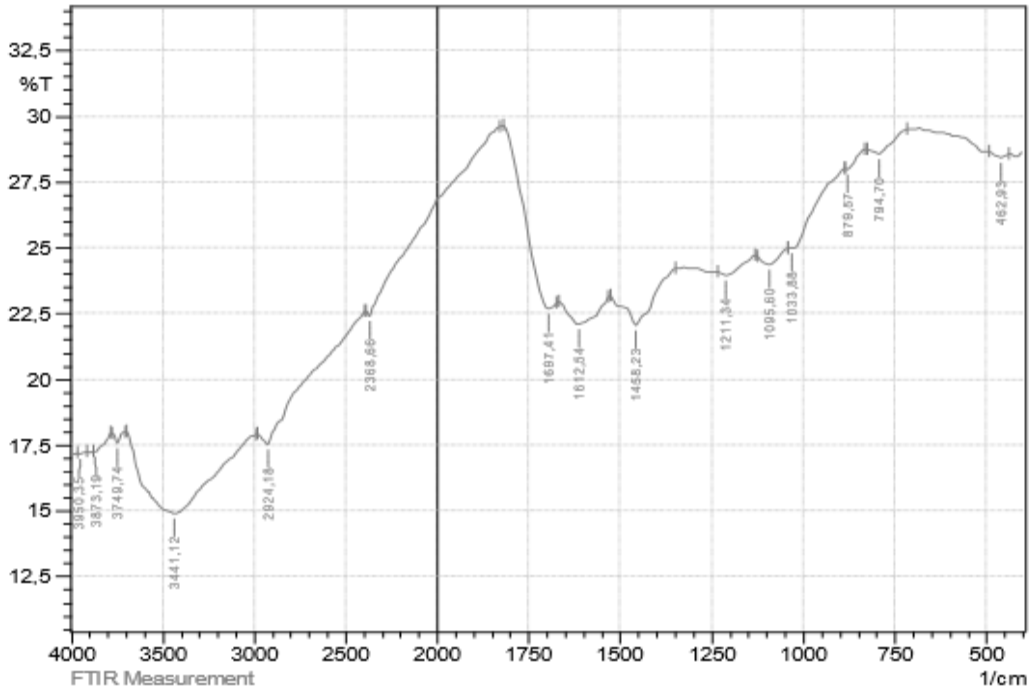


Figure IV.2：Spectres IRTF de charbon actife acide.

IV.3.1.3.Spectres IR de charbon active voie basique

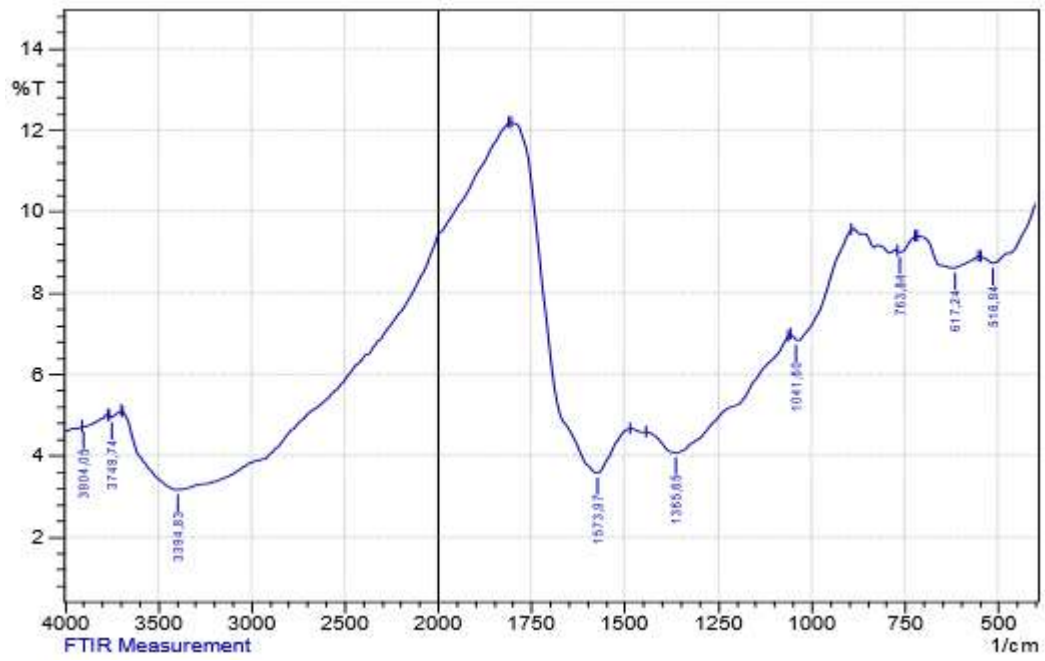


Figure IV.3: Spectres IRTF de charbon actife basique.

Tableau IV.1 : Bandes d'adsorption IR-TF de coquille d'amande et deux charbons actifs analysés par IR-TF.

Nombre d'onde (cm-1)	**Type de liaison**	**Attribution**
3448.84 3441.12	N-H O-H	Elongation Elongation
2924.16	O-H C-H	Elongation Elongation
1767.72	C-H O-H	Elongation Elongation
1705.13	C=O	Elongation
1697.41	C=O	Elongation
1651.12	O-NO C=O N-H C=N	Elongation Elongation Déformation Déformation
1612.54	C=O	Elongation
1913.45	C=C=C C-H	Elongation Déformation
1265.36	C-O O-H O-NO2	Elongation Déformation Elongation
1458.23	CH2 CH3	Déformation Déformation
1211.34	C-O	Elongation
1095.6	C-F C-N C-O	Elongation Elongation Elongation
1033.88	C-O	Elongation
879.57	C-H	Déformation
794.7	C-H	Déformation
671.25	C-H C-Cl C=C C-H O-H N-H	Déformation Elongation Déformation Déformation Elongation Déformation

Les spectres IR-TF, des grains de coquilles d'amande avant activation, obtenus dans la figure(IV.1) montre que ces derniers ont un profil différents des spectres obtenus dans les figures IV.2, 3, après activation chimique. Globalement dans l'ensemble des spectres obtenus dans la figure(IV.1) on constate toujours la présence d'une bande à environ 3400 cm^{-1}correspondant à l'élongation des groupements O-H, une autre bande à environ 2924 cm^{-1} relative à l'élongation du groupement C−H qui a été constaté dans les gains avantactivation et après activation acide mais absente après activation basique.

Aussi une bande à 1612,79 correspondant au groupement C=O et une bande à environ 1913.45 cm^{-1} qui est probablement caractéristiques aux élongations des liaisons C=C des oléfines et des aromatiques. Ces bandes résulteraient de la présence de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine Constituants majeurs de la coquille d'amande.

IV.4.tude de l'influence des propriétés de l'adsorbant et les conditions opératoires sur l'adsorption du MO

Cette partie consiste à optimiser l'adsorption de MO sur les différents charbons réalisés (CAa et CAb) en variant à chaque fois le pH, température et concentration de MO de la solution ainsi que la masse des charbons actifs.

IV.4.1.Influence du temps de contact

IV.4.1.1.L'effet de temps de contact par CA acide

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituants l'isotherme ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

Cette étude a été réalisée pour des conditions opératoires fixes. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure(IV.4**)**, qui illustre l'évolution du rendement d'adsorption de notre polluant organique en fonction du temps.

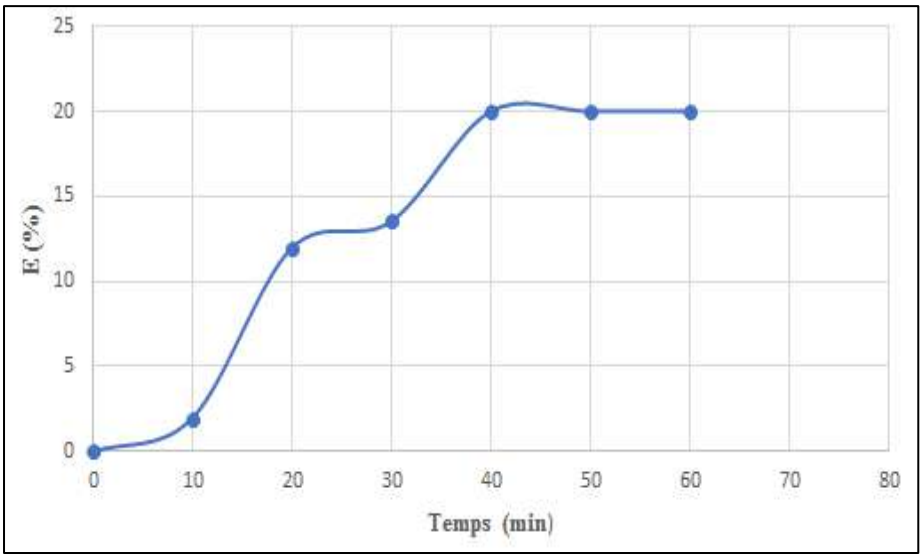


Figure IV.4 : Evolution du rendement d'adsorption de MO par CAa en fonction du temps. ($m_{(CAa)}$=0,2g, w=250 tr/min, pH=7, [MO] =10ppm, T25c°).

D'après la Figure (IV.4), le rendement de colorant sur le charbon actif augmentent avec le temps de contact. L'équilibre est atteint pratiquement au bout de 40min. Les résultats montrent l'existence de deux phases ; la première rapide et la deuxième lente. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres de l'adsorbant au début de l'expérience et qui devient faible au fur à mesure qu'on avance dans l'expérience.

IV.4.1.2 .L'effet de temps de contact par CA basique

L'expérience a été réalisée pour des conditions opératoires fixes. L'évolution du rendement d'adsorption de notre colorant en fonction du temps est montrée sur la figure(IV.**5**).

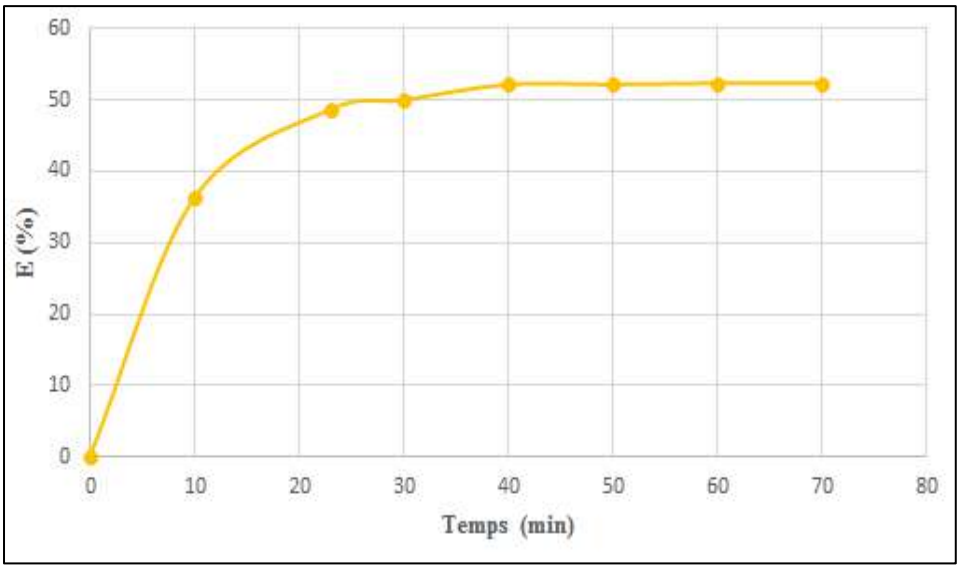


Figure IV.5 : Evolution du rendement d'adsorption de MO par CAb en fonction du temps.

($m_{(CAb)}$=0,2g, w=250 tr/min, pH=7, [MO] =10ppm et T=25c°**).**

Le temps d'équilibre est estimé environ 40 min avec un rendement d'élimination de l'ordre de 50% .Ce temps de contact est fixé pour toutes les expériences. Le graphe constitue d' seul phase très rapide et une phase lente. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape de l'adsorption des molécules de colorant sur des sites actifs disponibles à la surface du charbon actif et qui sont beaucoup plus important à ceux restant après un certain temps de contact.

IV.4.2. L'effet de pH de solution aqueuse

IV.4.2.1 L'effet de pH de solution aqueuse absorbé par CA acide

La figure(IV.6) et (IV.7) montrent la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différents valeur de pH et l'évolution du rendement en fonction de pH initiale de la solution aqueuse respectivement.

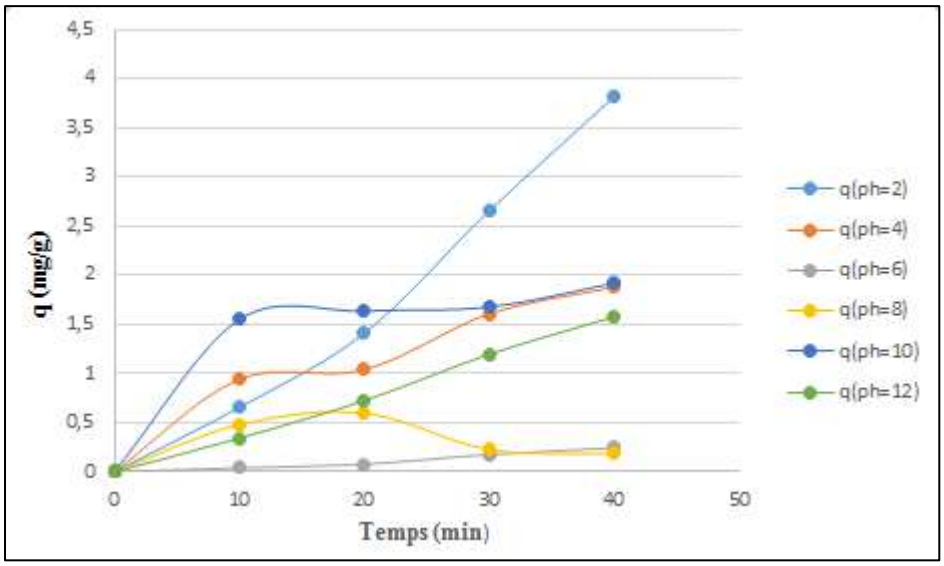


Figure IV.6*:* Evolution de quantité adsorbée de MO par CAa en fonction du temps à différents pH.($m_{(CAa)}$=0,2g, w=250 tr/min, [MO] =10ppm et T=25c°, t=40min).

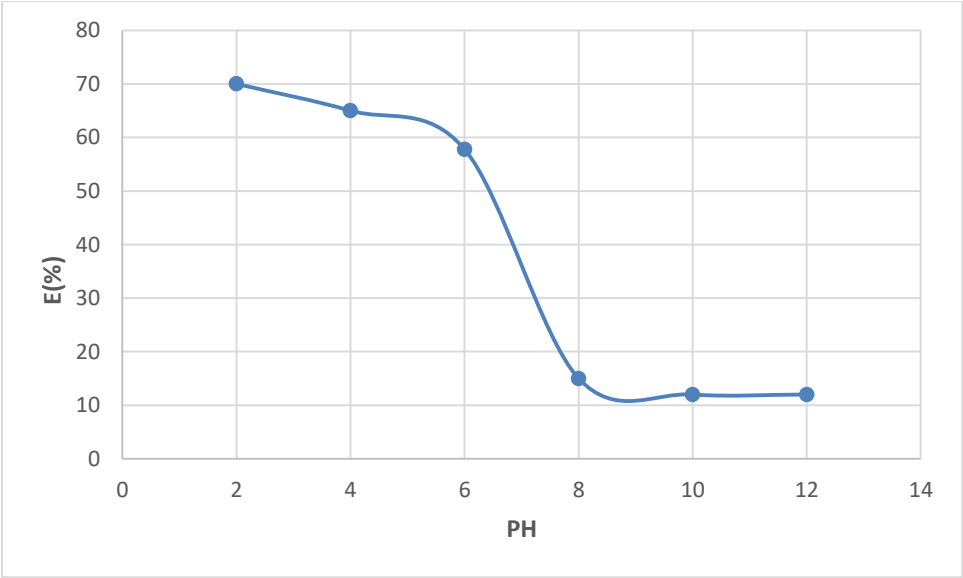


Figure IV.7*:* Evolution de rendement d'adsorption de MO par CAa en fonction du pH

($m_{(CAa)}$=0,2g, w=250 tr/min, [MO] =10ppm et T=25c, t=40min).

Les résultats montrent que la quantité maximale adsorbée était de l'ordre de 3.8mg/g pour un pH=2, ainsi que le rendement maximal atteint est environ 70% correspond à pH =2.Cela est expliqué par la présence des charges positives sur la surface du charbon actif. Ainsi, aux pH acides, le nombre de sites chargés positivement augmente favorisant l'adsorption des anions par le phénomène d'attraction électrostatique. C'est le cas probablement de méthyle orange qui est un colorant anionique. La diminution du taux d'adsorption avec l'augmentation de la valeur du pH en

milieu alcalin pourrait s'expliquer par un excès d'ions OH- dans le milieu qui entraîne une compétition avec ce colorant anionique sur les sites d'adsorption du charbon actif. En effet, la forte concentration et la grande mobilité des ions OH- favoriseraient leur adsorption par rapport au colorant. Le pH optimal permettant une adsorption maximale de méthyle orange sur le charbon acide est pH = 2 dans les conditions d'étude.

IV.4.2.2.L'effet de pH de solution aqueuse absorbé par CA basique

L'analyse des résultats présentés sur les figures(IV.8) et (IV.9) montre que la quantité adsorbée et le rendement maximal qui égal à 65% sont obtenus à pH=6.

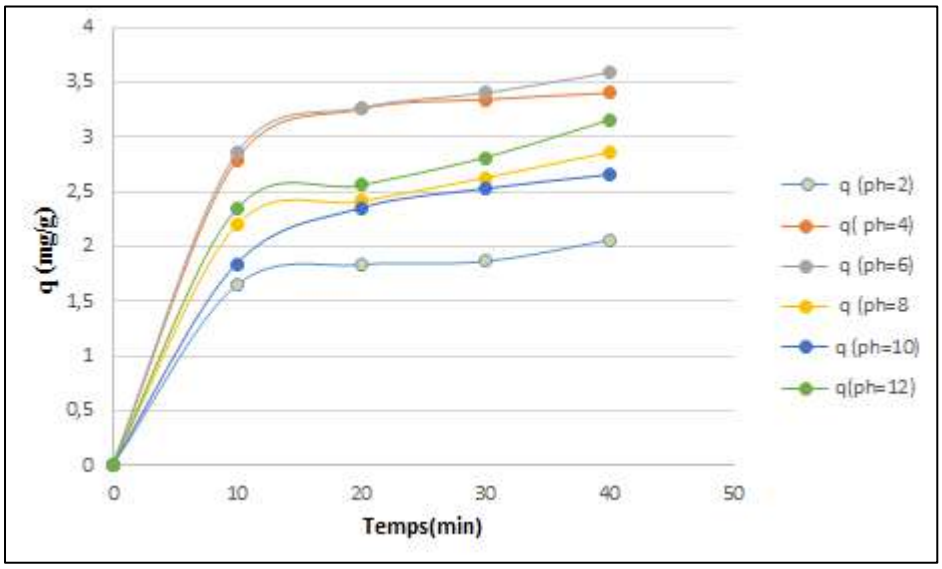


Figure IV.8: Evolution de quantité adsorbée de MO par CAb en fonction du temps à différents pH. ($m_{(CAb)}$=0,2g, w=250 tr/min, [MO] =10ppm et T=25c°, t=40min).

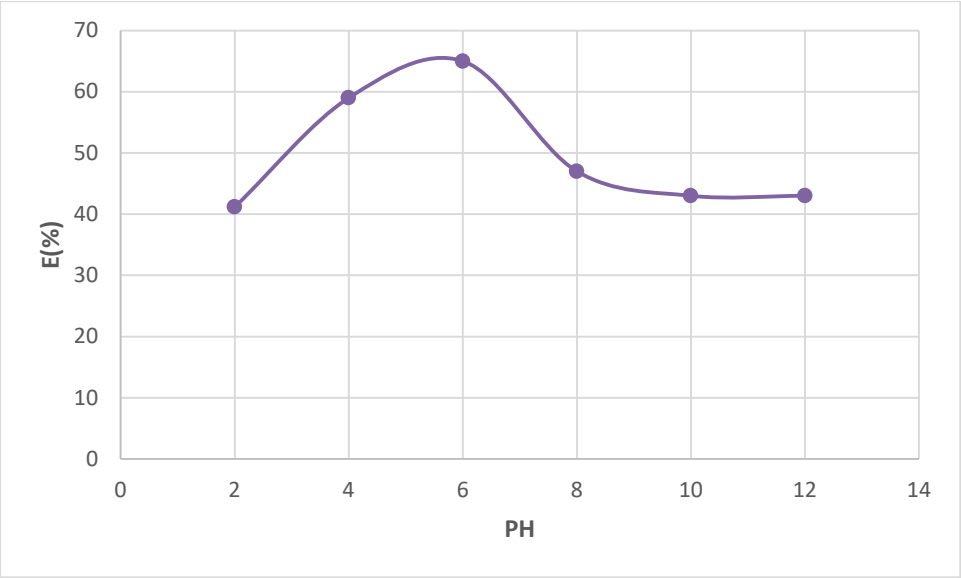


Figure IV.9: Evolution de rendement d'adsorption de MO par CAb en fonction du pH.

($m_{(CAb)}$=0,2g, w=250 tr/min, [MO] =10ppm et T=25c°, t=40min).

Cela peut être expliqué du fait qu'à des grand valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant est chargée négativement et entourée aussi par les ions OH^-du milieu alcalin donc la charge négative est dominante ,ce qui diminue l'interaction des ions du méthyle orange (polluant anionique) avec les sites de l'adsorbant, par contre aux pH acide, la concentration en OH^-diminue et le nombre de charges positives augmente, ce qui engendre une interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

IV.4.3.L'effet de la masse de CA

IV.4.3.1.L'effet de la masse de CA acide

On a étudié l'influence de la masse d'adsorbant acide sur la capacité d'adsorption par la mise en Contact des solutions de MO de concentration initiale de 10 mg/l avec des masses Variable de CAa.

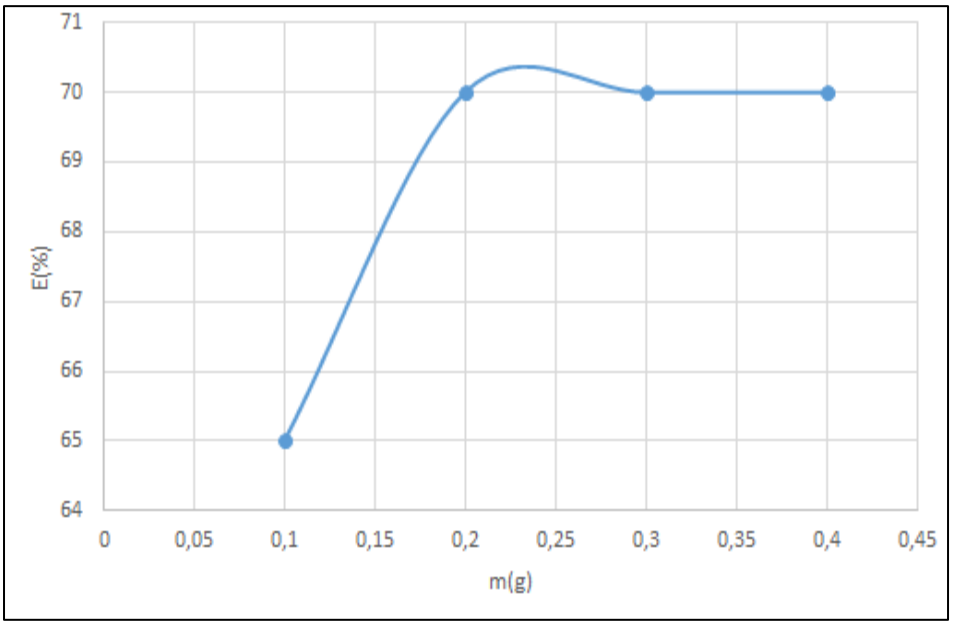


Figure IV.10: Variation du rendement d'adsorption de MO en fonction de masse de CAa.

(w=250 tr/min, pH=2, [MO] =10ppm et T=25c°, t=40min).

On remarque que lorsqu'on augmente la masse du charbon, le taux d'adsorption augmente de 65% pour 0.1 g à 70% pour 0.2g puis il se stabilise. Ce qui implique une plus grande surface du charbon et un plus grand nombre de sites actifs disponibles pour la rétention des molécules de MO. La stabilisation est dûe à la saturation des cites actifs disponibles. Donc 0.2g est la masse optimale choisie de CAa.

IV.4.3.2.L'effet de la masse de CA basique

Selon les résultats obtenus on remarque que pour la masse d'adsorbant entre 0.1 et 0.2g il n'Ya pas un changement dans le rendement, mais au de là de 0.2 g le rendement diminue, cela peut être justifié par la contamination de notre Cab.

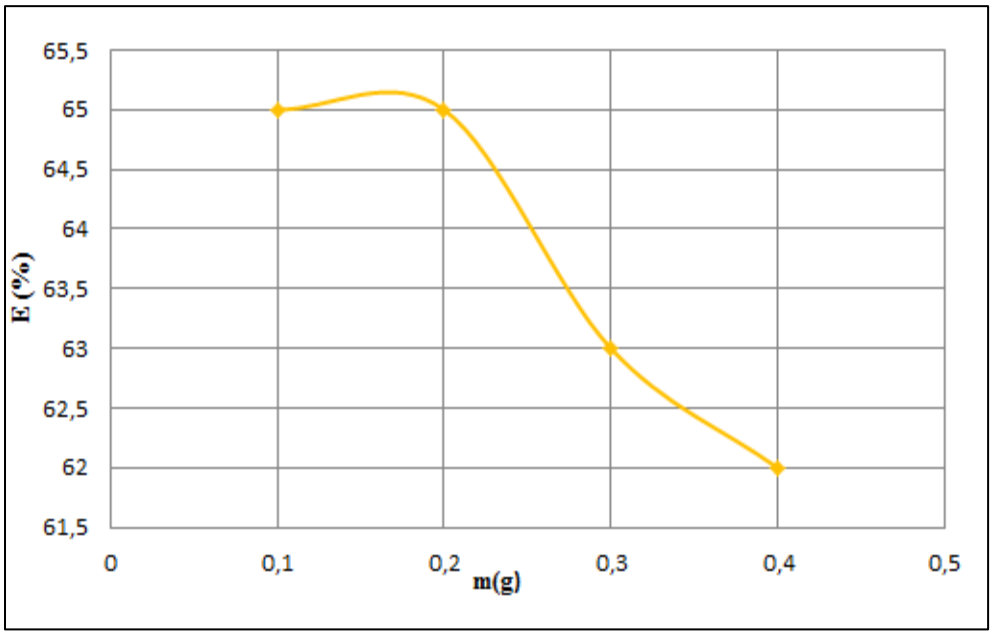


Figure IV.11: Variation du rendement d'adsorption de MO en fonction de différente masse de CAb. (w=250 tr/min, pH=6, [MO] =10ppm et T=25c°, t=40min).

IV.4.4.L'effet de la température de solution absorbée

IV.4.4.1. l'effet de la température de solution absorbée par CA acide

D'après les résultats de la figure IV.12 on remarque que la température entre 20 et 30 C° n'a pas une influence significative sur le rendement de MO adsorbée sur le CAa ; mais au de là de 30 C° en constate que le rendement diminue avec l'augmentions de la température et cela peut être due au phénomène de désorption qui pourrait être lieu au cours de la réaction. Par conséquent il faut travailler à une température ambiante.

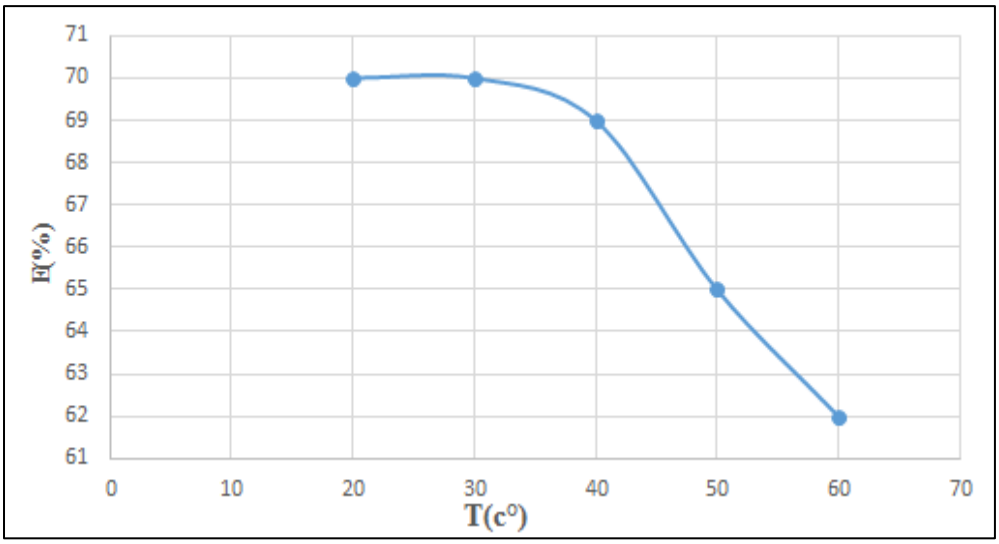


Figure IV.12:l'effet de la température sur le rendement d'élimination de MO sur le CAa.($m_{(CAa)}$=0,2g, w=250 tr/min, pH=2, [MO] =10ppm, t=40min).

IV.4.4.2. l'effet de la température de solution absorbée par CA basique

Même constatations ont été observées dans cette étude avec celles obtenues précédemment lorsque on a utilisé le CAa .Ce qui confirme que la température ambiante est la température optimale choisie.

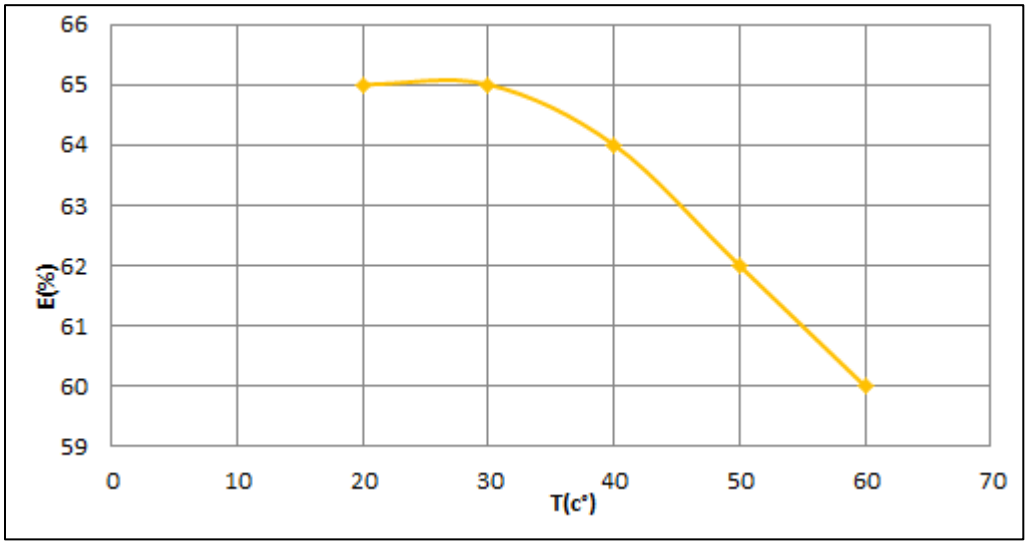


Figure IV.13: l'effet de la température sur le rendement d'élimination de MO sur le CAb.

($m_{(CAb)}$=0,2g, w=250 tr/min, pH=6, [MO] =10ppm, t=40min).

IV.4.5.l'effet de la concentration de MO sur l'adsorption

IV.4.5.1.l'effet de la concentration de MO sur l'adsorption par CA acide et basique

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration du colorant sur le taux d'adsorption, des échantillons de 0,2g du support (CAa et Cab) sont mis en contact avec des solutions aqueuses de 100ml de volume, à pH =2 lorsque on utilise le CAa et pH=6 pour CAb et à différentes concentrations de MO.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (VI.14) nous constatons que le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration de MO dans la solution. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de colorant totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de bleu de méthylène adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions restent libres dans la solution, donnant un rendement faible.

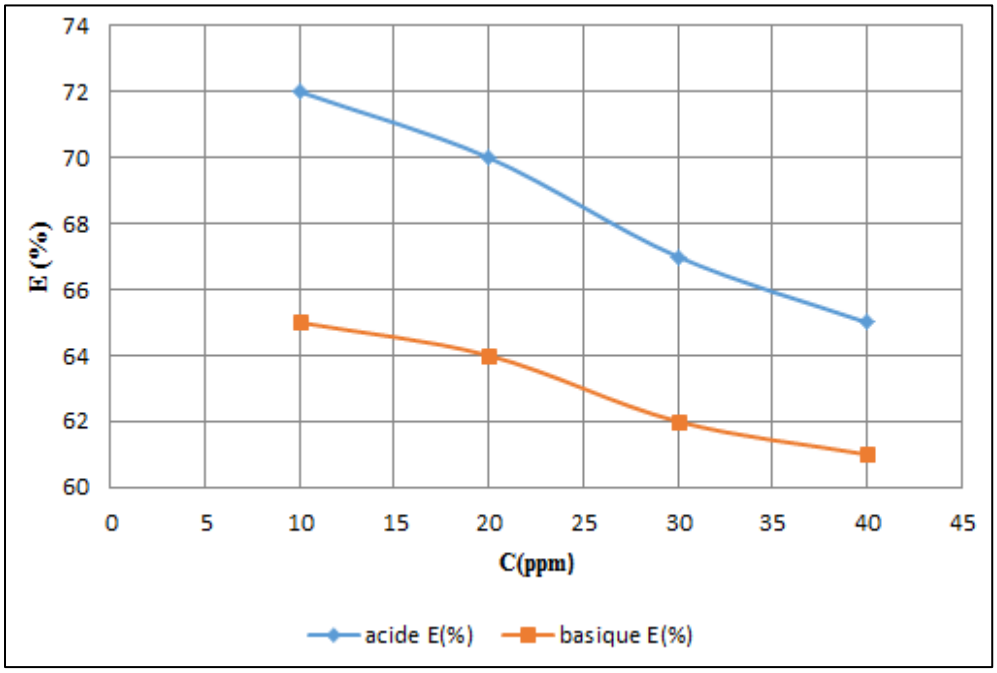


Figure IV.14: Effet de la concentration sur le rendement d'élimination du MO sur le CA acide et basique.($m_{(CAa)}$=0,2g, w=250 tr/min, pH=2, T=25c°, t=40min pour CAa), ($m_{(CAb)}$=0,2g, w=250 tr/min, pH=6, et T=25c°, t=40min pour CAb).

IV.5.Récapitulation des conditions opératoires optimales pour le traitement de la solution de MO utilisant les deux types de charbon actifs

Les conditions opératoires idéales retenues dans notre étude afin d'avoir un meilleur rendement de traitement et de décoration de la solution de MO de 10ppm par l'adsorption utilisant le CAa et Cab sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Les conditions opératoires optimales pour le traitement de la solution de MO utilisant les deux types de charbon actifs.

Conditions optimales	**CAa**	**Cab**
Temps (min)	40	40
PH	2	6
Masse d'adsorbant (g)	0.2	0.2
Température C°	25	25
Concentration (ppm)	10	10
Rendement (%)	70	65

IV.6.Aspects de la solution de MO avant et après le traitement

La figure présentée ci-dessous montre l'aspect d'effluent de MO avant et après le traitement par l'adsorption aux conditions optimales.



Figure IV.15 : Aspect d'effluent de MO avant et après le traitement par l'adsorption aux conditions optimales.

L'aspect d'effluent de méthyle orange et le changement de la couleur de la solution de l'orange au transparent montre l'occurrence du processus d'adsorption et prouve aussi l'efficacité et la rentabilité de cette technique de traitement dans des conditions optimales.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux usées a pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité d'un bio-support (coquilles d'amandes) dans le processus d'adsorption d'un colorant anionique (méthyle orange). L'influence des facteurs qui influent sur la capacité d'adsorption comme le temps de contacte, pH, la masse d'adsorbant, la température et concentration initiale de la solution aqueuse ont été établis.

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré :

- Possibilité d'obtenir, à partir des coquilles d'amande, des charbons activés par attaque chimique basique (en utilisant KOH), acide (en utilisant H_3PO_4).
- Les coquilles d'amandes a été caractérisée par IRTF. Les bandes obtenues dans le spectre des grains de coquilles d'amande avant activation étaient soit absentes ou moins intense par apport aux celles constatées après le traitement chimique, ce qui montre que les grains étaient bien activés.
- La rétention du colorant par le support était rapide pendant les première minute de contacte jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de 40min, ce qui est relatif à la disponibilité des cites actifs du support.
- Le pH et la température sont des paramètres à prendre en considération. A température ambiante, la capacité d'adsorption était maximale environ 70% à pH=2 pour le CAa et 65% à pH=6 pour le Cab.
- L'effet de la masse de charbon actif montre que le rendement d'élimination de MO augmente avec l'augmentation de quantité de CA.
- Le rendement d'adsorption diminue quand la concentration de MO augmente.
- La taille des particules est un paramètre très important ; plus la taille est fine l'adsorption devient plus importante.
- La fixation du colorant sur l'adsorbant croit avec la quantité introduite de ce dernier, ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant.

Perspectives :

Les perspectives envisagées dans les prochaines études peuvent être résumées comme suit :

-Utilisation d'autres types des adsorbants.

-Utilisation de ces absorbants pour l'adsorption d'autres polluants.

- Application d’autres procédés de traitement des effluents.

- Application aux effluents industriels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Kadrivelu K, Kavipriya M, Karthika C, Radhika M, Vennilamani N, Pattabhi S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. Bioresource Technology, 87, 129-32, (2003).

[2] Bansal R.C, Donnet J.B, Stoeckli H.F. Actived carbon. Marcel Dekker New York, pp 482, (1988).

[3] kafife F. Synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaires (HDL) et application dans l'adsorption de colorant. Mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf Oran-Algérie, (2010).

[4] Gouarir B. Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimique, en milieu aqueux. Mémoire de Magister, Université de Constantine-1, (2011).

[5] Christie R.M.Colour Chemistry.The Royal Society of Chemistry, (2001).

[6] Iqbal M. Textile dyes. Ministry of Science &Technology- Applied Chemistry, (2008).

[7] Despas C. Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy, (1998).

[8] Alberghina G, Bianchini R, Fichera M, Fisichella S. Dimerization of Cibacron Blue F3GA and other dyes: influence of salts and temperature. Dyes and Pigments, 46, 129-137, (2000).

[9] Elmoubarki R, Mahjoubi F.Z, Tounsadi H, Moustadraf J, Abdennouria M, Zouhri A, El Albani A, Barka N. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Water Resources and Industry, 2212-3717, (2014).

[10] Djebbari N, A. Benkerrou. Préparation et caractérisation des microsphères basent de PEEK-WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène. Mémoire de Master. Université de Bejaia, Algérie, (2016).

[11] Boukaous N. Extraction du colorant noir bleu naphtol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée. Université d'Annaba, Algérie, (2014).

[12] Bolotin P.A, Baranovsky S.F, Evstigneev M. P. Spectro-photometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part A 64, 693–697, (2006).

[13] Frédérique S. Laine et Colorants: fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman. Thèse de doctorat, Université Pierre et marie curie, (2008).

[14] Attouti S. Activation de deux algues mediterraneennes par diverses methodes pour l'elimination de colorants. Thèse doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2013).

[15] Ray-Castro C, Lodeiro P. Propriétés acide-base de biomasse d'algue. Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. Entourer Sci Technol, 37- 5159-5167, (2003).

[16] Chetioul S. Structures et propriétés physico-chimiques de substances de synthèse. Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie, (2010).

[17] Maather F. Sawalha R, Videa J.P, -Gonza´lez J.R, Gardea M.D, Torresdey J.L.G. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of salt bush .J. Chem. Thermodynamics, 39, 488–492, (2007).

[18] Bengrine A. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. Mémoire de Magister, Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen-Algérie, (2011).

[19] Harrlekas F. Couplage des procédés membranaires aux techniques chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie textile. Thèse de doctorat, Université Kadi Ayyad, Maroc, (2008).

[20] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal. Bioresour, Technol, 97 (9), 1061-1085, (2006).

[21] Barka N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO2 supporrté. Thèse de doctorat, université IBNE ZOHR, Maroc, (2008).

[22] Abouzaid A. Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib doukkali, Maroc, (2001).

[23] Desoille H, Scherrer J, Truhauter. Précis de médecine du travail, 5éme Edition Masson, pp 838-845, (1987).

[24] Bliefer C, Perraud R. Chimie de l'environnement. Air, Christie, sols, déchets, Edition de boeck, Bruxelles, (2004).

[25] Hansser L. Tartrazine on trail. Fd.Chem.Toxicol, 22, 1019-1026, (1984).

[26] Norseth T. The carcinogenicity of chromium. Environ prespect,15, 265-270, (1981).

[27] Asfour H.M, Nasar M.M, Pinto N.G. Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activaited carbon. Langmuir,15, 5997-6003, (1985).

[28] Dermel S, Medjedoub D.Adsorption du colorant rouge sandocryl par les déchets de phosphates Algériens beige et noir. Mémoire de Master. Université de A. Mira-Bejaia, (2013).

[29] Poots V.J.P, Mckey G, Heal J.J. Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II ,J.Water Wood Research,vol 10,pp 926-935,(1978).

[30] Xu Z, Pan G,B.C. Mathematically modeling of fixed-bed adsorption in aqueous systems . J Zhejiang Univ-Sci A (Appl.phys&Eng), 14(3),155-176, (2013).

[31] Saratale RG, Saratale G.D, Chang J. S, Govindwar S.P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. Journal of the Taiwan Institute of Chemical engineer, 42.

[32] Crini G, Badot PM. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presse Universitaire de Franch Comité,138-157, (2007).

[33] Qayyum H. Peroxidase mediated decolorization and remediation of wastewater containing industrial dyes. Rev Environ Sci Biotechnol, DOI 10.1007/s11157-9184-9, (2009).

[34] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from waste waters. Environment International Journal, 30, 953-971, (2004).

[35] Aliouche S. Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. Thèse du magistère, université Mentouri, Constantine-Algérie, (2007).

[36] Aguilar Ibarra A. Les peuplements de poissons comme outil pour la gestion de la qualité environnemental du réseau hydrographique de la Garonne. Thèse de Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).

[37] Celerier J, Faby J. La dégradation de la qualité de l'eau potable dans les réseaux.office Internationale de l'Eau SNIDE, Document technique Fundae, Hors série N°12, (2001).

[38] Wickramasinghe S.R, Han B, Zimbron J. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of ground waters from the United States and Bangladedes. Desalination, 169,231-244, (2004).

[39] Achour S, Guesbaya N. Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organique phénoliques et de substances humiques. Larhyss Journal, 4, 153-168, (2005).

[40] Montgomery M. Water treatment principals and designs. Consulting engineers, (1985).

[41] Weber M, Ginley M. M. Sorption phenomena in subsurface systems, concepts, models and effects on contaminant fate and transport, Water Res, 25 499- 528, (1991).

[42] Kaustubha M, Biswasou M. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectonagrandis sawdust by $ZnCl_2$ activation. Chemical Engineering Journal, 121–131, (2005).

[43] Zahira H,Ouassila M. Adsorption de phénol sur les mésoporeux La NiO3/ SBA-15.Mémoire de Master université de Bejaia-Algérie, (2015).

[44] Sodira M.N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes .Mémoire de magister Univ, Mohamed-Chérif Messaidia, (2013).

[45] Kassouria, Khelifi C. Bio-régénération du charbon actif. Mémoire de Master, université de Béjaia-Algérie, (2018).

[46] Bouziane N.Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister En Chimie, Université de Constantine-Algérie, (2007).

[47] Benamraoui .F. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister, Univ- Ferhat Abbas Setif-1
UFAS (Algérie) (2007).

[48] Dc Flora S. Mecanisms of chromium metabolism and gemotoricity . Lifer chemi Reports,169-244, (1989).

[49] Joseph O. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse doctorale ,Univ -Lyon, (2009).

[50] Mckay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem,Eng, J, 70 ,115-154, (1998).

[51] Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France, (2000).

[52] Koulouchi S. Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performances comme barrières de confinement dans CET. Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie, (2007).

[53] Malik R, Ramteke D.S. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon.Waste Management, 1129-1138, (2007).

[54] Rocher V. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de doctorat de l'Université de Pierre et Marie Cuerie- France, (2008).

[55] Smisek M, Cerny S. Actived Carbon Manufacture, Properties and Aplications. Elsevier Pub New York, (1970).

[56] Hassler, J. W. Purification with activated carbon: Industrial, commercial, environmental. chemical Publishing, (1974).

[57] Lalvani, S.B. Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent. Carbon ,36, p 1226-1229 (1998).

[58] Bansal, M. D. S, Garg V.K. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes carbons. Journal of Hazardous Materials, 83-92, (2009).

[59] Methods for the characterization of macroporous materials. International Union of Pure and Applied Chemistry, 603, (1985).

[60] Dubinin M.M. Absorption equations for actived carbons with inhomogeneous microporous structures. Carbon, 505-506, (1979).

[61] Ladjal N. Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. Thèse de Magistère: Chimie organique. M'sila : Faculté des sciences, Département de chimie, p 19_20.

[62] Cookson J.T. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon. Carbon adsorption, Ann Arbor Science Publishers-USA, 7, 241-279, (1978).

[63] Boehm H.P. Chemical identification of surface groups. Advances in Catalysis, Academic press News-York, 16, 179-274, (1966).

[64] Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon. Chemosphere,1049-1070, (2005).

[65] Bansal R.C, Donnet J.B, Stoecki F. Actived Carbon, Marcel Dekker, New York, p. 8, (1988).

[66] Rodriguez-Reinoso F, Marsh H., Heintz E. A. Introduction to carbon technologies. Spain, Secretariado de publicaciones, 35-101, (1997).

[67] Williams P. T. R. High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fiber textile waste. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71, 971-986, (2004).

[68] Balc S. PhD Dissertation, Middle East Technical University METU- Ankara, (1992).

[69] Byrne C, Nagle D.C. Carbonized wood monoliths-characterization. Carbon ,267–273, (1997).

[70] Fernandez E. Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux dures et mous. Thèse de doctorat, Université de NEUCHATEL, (2002).

[71] Valix M, Cheung W.H, McKay G. Preparation of activated carbon using low temperature, carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. Chemosphere, 493-501, (2004).

[72] Bahnes M.Z. Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif. Mémoire de doctorat .Unv- Mostaganem-Algérie, (2018).

[73] Saidi F. Z. Elimination du Bleu de Méthylène par des procédés d'oxydation Avancée .Mémoire de Magister, Université de Tlemcen-Algérie, (2023).

[74] Sukumaran V. S, Ramalingam A. Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. Journal of Quantum Information Science, 1, 69-72, (2011).

[75] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 1966-2005, (2007).

[76] Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, décret exécutif n°93-160 réglementant les rejets d'effluents dans le milieu récepteur (1993).

[77] Benmeziane K, Lehlali S. Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes .Thèse de master, université de Bejaia-Algérie, (2017).

[78] Bouras O. Propriétés des adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université Limoges, (2003).

[79] Benansour H, Boughzala O, Dridi D, Barillier D. L, Chekir G. Mosrati R. Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Journal of Water Science, 24,209-238, (2011).

[80] Reguardati S.D Barthe W. Les colorants organiques utilisés en teinturerie. Museum National d'Histoire Naturelle, (2012).