RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Yahia FARES de MEDEA

FACULTÉ DE LA TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DU GÉNIE DES PROCÉDÉS ET ENVIRONNEMENT

Thèse de Doctorat en Sciences

En : ***Génie des Procédés***

Option : ***Génie des Procédés***

Présentée par : Mme. HAMAD Taous

THÈME

Synthèse, Mise en forme et Caractérisation de Nouveaux Matériaux Pour le Traitement d'Effluents par Différents Procédés

M.TALEB AHMED	Prof.	Université USTHB, Alger	Président
S.FERHAT	MCA	Université Yahia Farès, Médéa	Examinatrice
M.DOUANI	Prof	Université M'hamed BOUGUERRA,Chlef	Examinateur
M. NEDJHIOUI	MCA	Université Yahia Farès, Médéa	Directeur de thèse
Z. BENMAAMAR	Prof.	Université Saad Dahleb, Blida	Co-Directeur de thèse

Année Universitaire: 2019-2020

A la mémoire de mon défunt époux
a mes parents et mes enfants
a tous ceux qui me sont chers

Remerciement

*Je commence par remercier **DIEU** d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce travail.*

J'adresse mes remerciements à monsieur NEDJIHOUI Mouhammed, enseignant à l'université de Medea pour avoir accepter de m'encadrer.je le remercie infiniment pour sa patience est ses conseilles précieux.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur BENMAAMAR ZOUBIR, Professeur a l'université SAAD DAHLAB de BLIDA qui a accepté de me co-encadrer, en me soutenant tout le long de l'élaboration du mémoire. Je le remercie également pour son soutien moral, sa grande disponibilité, il a été présent dans mes débuts incertains, dans les moments de découragements ou le doute s'installe. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Monsieur ISSADI , Professeur à l'université de SAAD DAHLAB de BLIDA, qui a accepté de me recevoir au sein de son laboratoire. Mes vifs remerciements vont à Mme BADIS Dalila de l'université de Tipaza pour m'avoir soutenu et encourager. J'exprime toute ma reconnaissance envers tous les membres de mon jury, professeur M.TALEB AHMED, professeur M.DOUANI et le docteur S.FERHAT d'avoir accepté d'évaluer ce mémoire.

Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents, mes sœurs, ma profonde reconnaissance pour leur patience et leur réconfort.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Liste des abréviations

Abréviation	***Dénomination***
Act	Activé
IC	Indigo carmin
BM	Bleu de méthylène
C_0	Concentration initial
C_e	Concentration final à l'équilibre
C_t	Concentration à l'instant
°C	Degré Celsius
DRX	Diffractomètre de rayons X
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
h	Heure
H_3PO_4	Acide phosphorique
HCl	Acide Chlorohydrique
H%	Taux d'humidité
$K2CO_3$	Carbonate de potassium
K_f	Constante de Frendlich
KOH	Hydroxyde de Potassium
K	Constante de la vitesse d'adsorption
mg	Milligramme
ml	Millimètre
min	Minute
mg/g	Milligramme par gramme
n	Intensité d'adsorption
NaOH	Hydroxyde de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
pH	Potentiel d'hydrogène
pH_{pzc}	Point isoéléctrique
q_e	Quantité adsorbé à l'équilibre
q_t	Quantité adsorbé à l'instant
q_m	Capacité d'adsorption

Liste des figures

Figures	Page
Figure 1 : Structure du charbon actif.	3
Figure I-2 : Phénomène d'adsorption	16
Figure I-3 : Phénomènes et étapes de transfert de soluté vers le charbon actif	18
Figure I-4 : Les quatre types d'isothermes	22
Figure II-1 Protocole de préparation du charbon actif.	41
Figure III-1 : Les points isoélectriques des charbons	51
Figure III-2 : Spectres infra rouge des charbons	53
Figure III-3 : Diagramme de diffraction des rayons X de la coque de noix de sapindus brut.	57
Figure III-4 : Diagramme de diffraction des rayons X du charbon calciné.	57
Figure III-5 : Diagramme de diffraction des rayons X du charbon act H_3PO_4.	58
Figure III-6 : Diagramme de diffraction des rayons X du charbon act KOH.	58
Figure III-7 : Diagramme de diffraction des rayons X du charbon act $ZnCl_2$.	58
Figure III-8 : Diagramme de diffraction des rayons X du charbon act K_2CO_3	59
Figure III-9 : micrographie de la coque de noix de sapindus brute.	60
Figure III-10 : micrographie du charbon activé avec H_3PO_4	60
Figure III-11: Analyse thermique (ATG) et (DTG) sous air pour la coque de noix de sapindus	61
Figure III-11 : Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption	62
Figure III-12 : Influence du pH sur le rendement d'adsorption	64
Figure III-13 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption	66

Figure III-14 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption **68**

Figure III-15 : Influence de la concentration initiale du BM et IC **69**

Figure III-16 : Influence de la température du milieu sur l'adsorption **70**

Figure III-17 : Classification des isothermes d'adsorption **72**

Figure III-18 : modélisation de la cinétique d'adsorption de l'IC et BM sur la coque brute **75**

Figure III-19 : modélisation de la cinétique de l'adsorption de l'IC et BM sur le charbon calcinée. **76**

Figure III-20 : modélisation de la cinétique d'adsorption de l'IC et BM sur le charbon activé avec H_3PO_4 **78**

Figure III-21 : modélisation de la cinétique d'adsorption de l'IC et BM sur le charbon activé avec KOH **79**

Figure III-22: Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'IC et BM sur le charbon activé avec $ZnCl_2$. **81**

Figure III-23 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'IC et BM sur le charbon activé avec K_2CO_3 **82**

Figure III-24 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'adsorption d'IC et BM sur la coque brute. **85**

Figure III-25 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption d'IC et BM sur le charbon Calciné. **86**

Figure III-26 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption d'IC et BM sur le charbon activé avec H_3PO_4. **87**

Figure III-27 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption de IC et BM sur le charbon activé avec KOH. **88**

Figure III-28 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption d'IC et BM sur le charbon activé avec $ZnCl_2$. **89**

Figure III-29 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption d'IC et BM sur le charbon activé avec K_2CO_3. **90**

Figure III-2.15: Détermination des grandeurs thermodynamiques **94**

Liste des tableaux

Tableau	*page*
Tableau I-1 : Principaux groupements Chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	**09**
Tableau I-2 : Classification standard des colorants	**10**
Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'indigo carmine.	**45**
Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.	**46**
Tableau III-1 Résultats d'analyses d'humidité de nos charbons comparés à la littérature.	**50**
Tableau III-2 Résultats de l'analyse du pH_{PZC}	**52**
Tableau III-3: Indexation des bandes d'adsorption des charbons selon la table internationale	**57**
Tableau III-4. Résultats des modèles Pseudo-premier-ordre, Pseudo-second-ordre et Elovich de l'adsorption d'IC et BM.	**83**
Tableau III-5. Paramètre des équations de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption d'IC et BM.	**91**
Tableau III-6: Valeurs des paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'IC et du BM.	**96**

الملخص :

الفحم المنشط المصنوع من الكتلة الحيوية الينيوسليلوزية هو وسيلة جيدة لاستعادة النفايات. يتناول هذا العمل كيفية صناعة الكربونات المنشطة عن طريق التنشيط الكيميائي مع 4 OP3H, KOH, 2ZnCL 3 وOC2K ثم يتم تطبيقها لإزالة الصبغة القرمزية النيلية و الميثيلين الأزرق ،

أظهر التوصيف الفيزيائي للكربون المنشط بواسطة حيود الأشعة السينية , الأشعة تحت الحمراء و المسح المجهري الالكتروني ودراسة الثقل النوعي الحراري بشكل جيد إمكانية تقييمه. كما تمت دراسة التوصيف الكيميائي مثل قياس ونقاط التساوي الكهربائي ومحتوى الرطوبة.

تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل زمن التلامس ، ودرجة الحموضة للوسط ، وكتلة الممتزات ، والتركيز الأولي للمازبات ، وسرعة التحريك ودرجة حرارة الوسط من اجل الحصول على أفضل نتيجة لتخلص من صبغة القرموزية النيلية و الميثيلين الأزرق

الكلمات المفتاحية : الامتزاز، القرمزي النيلي

Résumé :

Le charbon actif élaboré à partir de biomasses lignocellulosique est une bonne voie de valorisation de déchets. Ce travail porte sur l'élaboration des charbons actifs à partir de coque de noix de sapindus par activation chimique avec H_3PO_4, KOH, $ZnCL_2$ et K_2CO_3, puis leur application pour l'élimination des colorants Indigo carmin et bleu de méthylène.

La caractérisation physique de nos charbons actifs par FTIR, DRX, ATG et le MEB a bien montré la possibilité de sa valorisation. La caractérisation chimique telle que la mesure du pHpzc et le taux d'humidité a été étudiée.

L'influence des différents paramètres tel que le temps de contact, le pH du milieu, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat, la vitesse d'agitation et la température du milieu ont été étudiés pour mieux optimiser l'élimination du colorant IC et le bleu de méthylène.

Mots clés : Adsorption, sapindus, Indigo carmin, bleu de méthylène

Abstract

Activated carbon made from lignocellulosic biomass is a good way to recover waste. This work deals with the elaboration of activated carbons from white sapindus coque by chemical activation with H3PO4, KOH, ZnCL2 and K2CO3, then their application for the elimination of carmin Indigo and methylen blue dyes.
The physical characterization of our activated carbons by FTIR, DRX, ATG and MEB well showed the possibility of its valuation. Chemical characterization such as pHpzc measurement of moisture content was studied.
The influence of the various parameters such as the contact time, the pH of the medium, the mass of the adsorbent, the initial concentration of the adsorbate, the stirring speed and the temperature of the medium have been studied to better optimize
Key words: adsorption, sapindus, carmin indigo, methylen blue.

Sommaire

Dédicace

Remerciement

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviation

Introduction……1

Chapitre I

APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 Adsorbant.....2

I-1-1 Les Charbons actifs.....2

I.1-1-1 Charbon actif en poudre (CAP).....3

I-1-1-2 Charbon actif granulé (CAG).....3

I-1-1-3 Les matières premières de préparation des charbons actifs.....5

I-1-1-4 Les processus de préparation de charbon actif.....6

I-1-1-5 Structure poreuse du charbon actif.....7

I-1-1-6 Régénération du charbon actif.....7

I-2 Adsorbat.....8

I-2-1 Généralité sur les colorants.....8

I-2-2 Les colorants synthétiques.....9

I-2-3 Classification des colorants.....10

I-2-3-1Classification chimique.....11

I-2-3-2 Classification tinctoriale.....11

I-2-4 Toxicité des colorants synthétiques.....12

I-2-5 Les différentes méthodes de traitements des colorants.....13

I-2-5 1Traitement biologique.....13

I-2-5-2 Traitement physique.....13

II-2-5-3 Traitement chimique.....14

I-3 Adsorption.....15

I-3-1 Introduction.....15

I-3-2 Définition....16
I-3-3 Adsorption physique....17
I-3-4 Adsorption chimique....17
I-3-5 Nature du mode d'adsorption....17
I-3-6 Mécanisme d'adsorption....18
I-3-7 Cinétique d'adsorption....19
I-3-7-1 Modèle cinétique du Pseudo premier ordre de Langergren....19
I-3-7-2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre....20
I-3-7-3 Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule)....21
I-8 Principaux facteurs influençant l'adsorption sur charbon actif....21
I-9 Isotherme d'adsorption....22
I-9-1 Isotherme de Langmuir....23
I-9-2 Isotherme de Freundlich....24
I-9-3 Isotherme de TEMKIN....25
I-9-4 Isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)....25
I-9-5 Isotherme de TOTH....27
I-9-6 Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura....27
I-9-7 Isotherme de Halsey....28
I-10 Paramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption....28
I-11 Etude critique....29

Chapitre II

MATERIELLES ET METHODES EXPERIMENTALES

II-1 Introduction....40
II-2 Préparation des adsorbants....41
II-2-1 L'Activation chimique....41
II-2-2 La pyrolyse ou la calcination....41
II-3 analyses physico-chimique des charbons....43
II-3-1 Détermination de la teneur en humidité....43
II-3-2 Détermination du taux de cendre....44
II-3-3 Détermination du pH isoélectrique pH_{pzc}....44
II-4 Techniques de caractérisations....45
II-4-1 Diffraction des rayons X (DRX)....45

II-4-2 Analyse par Spectroscopie infrarouge (FTIR).....45
II-4-3 Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermodifférentielle (DTG).....46
II-4-4 Microscopie électronique à balayage.....46
II-5 Choix des molécules étudiées.....46
II-5-1 L'indigo carmine.....47
II-5-2 Bleu de méthylène.....48
II-6 Etude paramétrique.....48
II-6-1 Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants.....49
II-6-2 Effet du pH.....50
II-6-3 Effet de la vitesse d'agitation.....50
II-6-4 Effet de la masse de l'adsorbant.....50
II-6-5 Effet de la température.....51
II-6-6 Effet de la concentration initiale du colorant.....51

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

III-1 Résultats des analyses effectuées sur les matériaux élaborés :.....52
III-1-1 Calcul du taux d'humidité et de cendre :.....52
III-1-2 Détermination du pH Isoélectrique (pH_{PZC}).....53
III-2 Résultats de la caractérisation des matériaux élaborés.....55
III-2-1 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de.....55
Fourier (FTIR).....55
III-2-2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....59
III-2-3 Analyse texturale par microscopie électronique à balayage MEB.....62
III-2-4 La thermogravimétrie ATG/DTG :.....64
III-3 Application de l'adsorption.....65
III-3-1 Etude de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption.....65
III-3-1-1 Effet du temps de contact (étude cinétique).....65
III-3-1-2 Effet du pH.....67
III-3-1-3 Effet de la masse de l'adsorbant.....69
III-3-1-4-Effet de la vitesse d'agitation :.....70
III-3-1-5 Effet de la concentration initiale des colorants.....72
III-3--6 Effet de la température :.....73

III-4 Classification des isothermes d'adsorption.....75

III-5 Modélisation de la cinétique d'adsorption 77

III-6-Modélisation des isothermes d'adsorption.....88

III-7. Modélisation thermodynamique.....96

INTRODUCTION

Introduction

Le début du 21éme siècle est caractérisé par une nouvelle approche dans les industries des procédés. Le Génie des procédés consiste à concevoir, exploiter, optimiser des procédés respectueux de l'environnement, destinés à l'élaboration de produits variés dans de nombreux secteurs industriels (chimie, pharmacie, pétrole, production d'énergie, chimie fine, agroalimentaire, cosmétiques, traitement de l'eau et des déchets, réhabilitation des sols, matériaux classiques et nanotechnologie, biotechnologies,…est).

Ces méthodes sont également de plus en plus largement employées pour assurer le recyclage et la valorisation de nombreux produits, la purification d'effluents liquides et gazeux, s'inscrivant ainsi comme un outil de choix dans la stratégie de développement durable à l'échelle mondiale.

Actuellement, les activités industrielles présentent une source de pollution très importante, qui peut constituer une menace sérieuse pour la santé humaine et son environnement surtout la pollution de l'eau puisque, elle est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Parmi les différents polluants on peut citer les colorants. Ces derniers sont en effet rejetés dans la nature à travers les des rejets domestiques et industriels, notamment l'industrie textile utilisant des colorants synthétiques qui polluent à une grande échelle les eaux. Il faut préciser que les colorants sont néfastes à la faune et la flore et ont un effet mutagène et cancérigène.

En raison, de leur toxicité pour la santé humaine, de nombreuses méthodes de traitement biologiques, physique et chimique ont été appliquées pour réduire la concentration en colorants dans les rejets industrielles, telle que la filtration, la séparation par gravitation, la flottation, la décomposition enzymatique et la photocatalyse ont été mis au point. Toutefois l'impact et l'efficacité de ces traitements sont restés limités du fait de leurs coûts onéreux et du fait du faible degré de biodégradabilité de la majorité des colorants.

Dans ce contexte, les recherches sont orientées actuellement vers le développement de biotechnologies telles que la bioadsorption qui présente un intérêt économique et une haute efficacité de traitement **[1].**

La bioadsorption est un procédé utilisant la biomasse sous ses différentes origines animale, bactérienne, fongique ou végétale pour ses propriétés exceptionnelles de

séquestration de polluants en solution aqueuse. Le choix de la biomasse est motivé à la fois pour ses propriétés de rétention des éléments à décontaminer, mais également pour son abondance et son faible coût de production.

Ainsi, la biomasse lignocellulosique est fréquemment étudiée, car il s'agit d'un bio polymère offrant des propriétés spécifiques telles que l'abondance, la non toxicité, la régénération, la biodégradabilité ainsi qu'une grande aptitude à la fonctionnalisation chimique [2].

Notre étude s'intéresse à l'élimination des colorants cationiques et anioniques par adsorption sur des bioadsorbants préparé à partir de la coque de noix de sapindus.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les charbons actifs (adsorbants), les colorants textiles (adsorbats), les phénomènes d'adsorption et les applications des charbons actifs dans le traitement des eaux polluées.

Le deuxième chapitre présente le matériel et les produits employé, les détails pratiques de la technique expérimentale, la description du mode d'activation des noix de sapindus avec différents agents imprégnant, la caractérisation texturale et chimique des produits obtenus ainsi que les méthodes d'analyse et de calculs utilisés.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus. Il inclut les résultats de la caractérisation des différents bioadsorbant et les rendements d'adsorptions obtenus dans les conditions optimales. L'étude comparative des performances des différents charbons actifs dans les différentes conditions du milieu aqueux a permis de conclure à la possibilité de produire, à partir de la coque de noix de sapindus un charbon actif efficace destiné à l'élimination des colorants en l'occurrence le Bleu de méthylène et l'indigo carmine.

La thèse est achevée par une conclusion générale qui retrace les différentes étapes réalisées, résume les résultats obtenus et souligne les perspectives envisagées.

CHAPITRE I

APERÇUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 Adsorbant

I-1-1 Les Charbons actifs

Le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) [2] définit les charbons actifs comme étant des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux sont capables d'adsorber une large variété de substances sur leurs surfaces internes, ils sont en conséquence appelés adsorbants.

Le charbon actif dans son sens le plus large est un terme qui englobe un large éventail de matières carbonées amorphes qui présentent une très grande porosité et une aire de surface étendue inter-particulaire importante [3,4]. Ces qualités confèrent au charbon actif un grand pouvoir d'adsorption. Ce processus physico-chimique est utilisé dans les filières d'eau pour fixer les substances difficiles à éliminer par un traitement classique. Les composés retenus sont les adsorbats et le charbon actif est l'adsorbant [5, 6,7].

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particuliers les composés organiques volatiles (COV). Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (les matières bitumineuses et lignite), la tourbe, le bois, ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse. La figure 1 représente la structure du charbon actif :

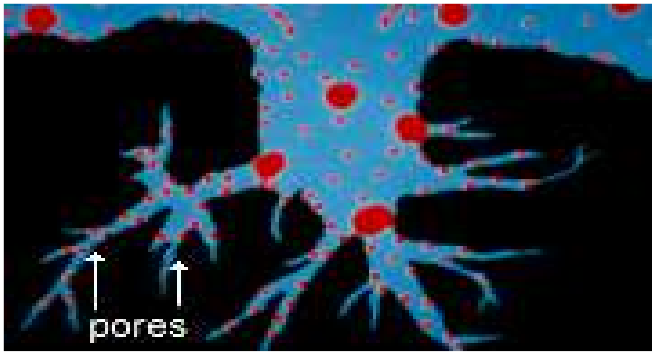


Figure 1 : Structure du charbon actif.

I.1-1-1 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.177 mm comme CAP.

- **Utilisation du charbon actif en poudre**

➢ Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.

➢ Le charbon actif en poudre 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.

I-1-1-2 Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [5]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm).

- **Utilisation du charbon actif granulé**

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous. Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.

- **Utilisations spécifiques**

Les charbons actifs sont utilisés dans la purification des gaz (atmosphère confinée) ou les liquides alimentaires (huiles, sucres, eau potable). En effet, ils sont déjà utilisés couramment dans le traitement des gaz à grande échelle, notamment pour capter du CO2 dans le contexte de production de l'hydrogène pur [9]. Il présente une bonne absorptivité du CO2, une absorptivité relativement faible du CO, de N2 et O2, et très faible pour H2 [9]. En principe, le charbon actif est un agent décolorant, désodorisant. Il peut aussi être utilisé pour extraire l'éthylène des installations de stockage de fruits [10].

L'utilisation primaire du charbon actif est le traitement de l'eau y compris l'eau potable (24 % de l'utilisation) ; des eaux de rejet (21 %) et le traitement de l'eau souterraine (4 %), ce qui représente approximativement la moitié de toutes les applications aux Etats-Unis [11].

Le charbon actif est utilisé dans la séparation moléculaire pour la pharmacie, stockage de gaz, catalyse etc., et est aussi utilisé dans le domaine médical. Il peut diminuer l'efficacité de certaines médications prescrites par ailleurs. L'adsorption la substance ingérée diminuant ainsi son absorption gastro-intestinale.

Le charbon actif le plus utilisé dans ce domaine est le charbon actif à base végétale, habituellement utilisé en forme poudre (en boite on en gélule), comprimés et granulés. Il peut aussi être utilisé pour la filtration de la fumée de tabac. Le charbon actif a aussi de nombreuses autres applications pour fixer les pesticides [12], dans les masques à gaz, dans les dispositifs de contrôle de pollutions tels que les convertisseurs catalytiques et la désulfuration de gaz de cheminée [13]. Le charbon actif peut être utilisé comme adsorbant pour l'extraction des matières toxiques de l'eau (ions métalliques, substances organiques, etc.), et de l'air (SO2, NO, Cl2 etc.) et utilisé dans l'industrie minérale pour la récupération de l'or des solutions appauvries [14].

Les charbons actifs sont largement utilisés dans les filtres à air dans des applications industrielles et aussi pour le conditionnement de l'air. Les composés organiques volatils (COV) peuvent créer des problèmes environnementaux inacceptables s'ils sont rejetés dans l'atmosphère.

Dans le domaine de métaux lourds, les charbons actifs sont de plus en plus utilisés. Les métaux lourds tels que : le chrome, le cuivre, le nickel, le cadmium, le plomb, le mercure sont extraits par ce moyen dans le traitement des effluents industriels.

I-1-1-3 Les matières premières de préparation des charbons actifs

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbones poreux produits à partir de matières premières végétales de différentes sources comme les bois, les coques d'arachide, les noix de coco, les tiges de coton, bagasse, le bambou, les noyaux de cerises, les déchets de thé, les noyaux d'abricot, les noyaux d'olives, les quenouilles, les noyaux de dattes, les déchets solides des usines de production des jus de fruits. La biomasse dont fait l'objet notre travail est la coque de noix de sapindus [8].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, la lignite, la houille, la cellulose [17], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [18], et les résines phénol formaldéhyde [19], les pneus automobiles usagés [20, 21], les boues [22], et le marc de café [23].

Le charbon actif obtenu à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [24, 25, 26]. Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix et les noyaux de fruits, les coques d'amande [27, 28, 29], les noyaux d'olives ; les noyaux de pèches [29], et la coque de pécan [30, 31]. Les sous produits agricoles de

grains, d'haricots, et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de mais [31], cosses de riz et cosses de graines de soja [29], les noyaux d'abricots [32,33], sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits.

I-1-1-4 Les processus de préparation de charbon actif

Les méthodes utilisées pour réaliser l'activation sont classées en deux grands types [5] :

- **L'activation physique**

Concerne la gazéification partielle du carbonisât par oxydation avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone CO_2 à des températures entre 850 °C et 1100°C. La porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement de pores). Les rendements de ce mode de préparation sont généralement d'ordre de 10% soit plus faibles que pour l'activation chimique [9, 10,11].

Dans ce type de pyrolyse (carbonisation) plusieurs étapes successives se déroulent au sein du matériau [12] :

- ✓ Entre 150°C et 300°C, il y a élimination de l'eau adsorbée.
- ✓ Entre 240°C et 400°C, la cellulose est brisée en résidus à quatre carbones.
- ✓ A partir de 400°C, on observe une étape d'aromatisation aboutissant aux couches type graphite.

L'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges.

- **L'activation chimique**

Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées simultanément à des températures plus basses [13]. L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc…etc.).

Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C sous atmosphère puis est lavé et séché. Le temps d'activation, la température de carbonisation et le temps

de chauffage sont des variables importantes pour la préparation de charbon ayant des textures poreuses spécifiques [14].

I-1-1-5 Structure poreuse du charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité [2], selon la définition de l'IUPAC [42], la porosité est classifiée de la manière suivante :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm
- Mésopores : largeur entre2nm et 50 nm
- Macropores: largeur supérieure à 50 nm

La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [2]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores.

I-1-1-6 Régénération du charbon actif

Lorsque le charbon actif est utilisé comme un adsorbant, il se sature progressivement et finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparait donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant [15].

Le charbon actif est un produit couteux. Il serait, la plupart du temps, prohibitif de remplacer le charbon saturé qu'il faut donc pouvoir régénérer. à cet effet trois méthodes ont été développées :

- **Régénération à la vapeur :** cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.
- **Régénération thermique :** par pyrolyse et combustion à 800°C des substances organiques adsorbées.
- **Régénération chimique :** procédé utilisant un solvant à une température de 100°C et avec un pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons. les polluants sont ensuite détruits par incinération [5,15].

I-2 Adsorbat

I-2-1 Généralité sur les colorants

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date de l'antiquité, des primitifs ont utilisé les peintures pour les décors corporels. Les anciens égyptiens et prussien ont aussi utilisé les colorants pour teindre les rupestres et les céramiques.

A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'Indigo ou d'animaux comme le Carmin qui est extrait de la Cochenille, ou minéraux.

L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ième} siècle [16,17], mais le coût d'obtention était souvent très élevé et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Apres, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques, et l'évolution de l'Industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général [18].

En 1856, William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la Quinine artificielle à partir d'Allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique, il l'appela « mauve », c'est l'aniline qui est un colorant basique.

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques. La production mondiale est estimée à 700 000 Tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [19,20].

L'Industrie des colorants constitue un marché économiques considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- L'Industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical…etc).
- L'Industrie des matières plastiques (pigments).
- L'Industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction céramique.
- L'Imprimerie (encres, papier).
- L'Industrie pharmaceutique (colorants).

- L'Industrie des cosmétiques (dont les colorants capillaires).
- L'Industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires…etc.) [21].

Le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème, La présence de ces types de contaminants dans l'eau et très visible et indésirable même à l'état de trace. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets négatifs sur la santé humaine.

I-2-2 Les colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [18].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (De 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés Chromophores. La molécule colorante est un Chromogène et celle-ci n'a pas de possibilité tinctoriale que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : Auxochromes [22], plus le groupement Chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

D'autres groupes d'atomes du Chromogènes peuvent intensifier ou changer la couleur due au Chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition.

Tableau I-1 : Principaux groupements Chromophores et auxochromes classés par Intensité croissante.

Groupements Chromophores	**Groupements Auxochromes**
Azo (-N-N-)	Amin ($-NH_2$)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino ($- N (CH_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro ($-NO_2$ ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)

Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino (-$NHCH_3$)
Sulphure (>C=S)	Groupement donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements, 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 les quels ils sont appliques : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentue. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [23].

I-2-3 Classification des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières : chimiques, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent.

Tableau I-2 : Classification standard des colorants [24]

Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique - Colorants acides - Colorants à mordants - Colorants directs	**Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application** - Colorants de cuves - Colorants azoïques - Colorants au soufre
Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique - Colorants basique	**Classe spéciale des colorants** - Colorants dispersés - Pigments - Colorants solubles - Colorants naturels

Du point du vue atmosphérique, les colorants peuvent être soit inorganiques soit organique. De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique peut être d'origine naturelle ou synthétique.

Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de Pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Un pigment consiste en une petite particule qui est insoluble dans l'environnement chimique ou il est appliqué. En d'autres mots, le pigment, pour fixer un substrat, doit être mélangé à certains additifs [25].

I-2-3-1Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement Chromophores [22].

A) Les colorants azoïques.
B) Les colorants anthraquinoniques.
C) Les colorants Indigoïdes.
D) Les colorants triphénylméthanes.
E) Les colorants xanthènes.
F) Les phtalocyanines.
G) Les colorants nitrés et nitrosés.

I-2-3-2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

A) Les colorants acides ou anioniques.
B) Les colorants basiques ou cationiques.
C) Les colorants développés ou azoïques insolubles.
D) Les colorants de cuve.
E) Les colorants réactifs.
F) Les colorants directs ou substantifs.
G) Les colorants à mordants.
H) Les colorants dispersés.

I-2-4 Toxicité des colorants synthétiques

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée

principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation.

Les colorants diazo sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérogènes pour l'homme [26,27]. Cet effet cancérogène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque [23, 28,29]. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiquement tous liposolubles.

La toxicité des colorants azoïques et leurs dérivés est aggravée par la substitution dans le noyau aromatique notamment par le groupement méthylé, nitro et halogène [30,31]. En revanche la présence d'autres substitutions telles que les groupes sulfonates (SO_3H) diminue leur toxicité [32].

Les colorants Indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. Des réactions cutanées allergiques, asthme ou rhinite d'origine professionnelle sont fréquemment observés. De leurs parts, les dérivés du triphénylméthane présentent un risque aussi important que celui des autres colorants mentionnés ci-dessus. Il entrain l'eczéma et des troubles gastriques. Leur injection répétée peut provoquer même des effets cancérogènes [33,34].

I-2-5 Les différentes méthodes de traitements des colorants

Les traitements des effluents liquides sont aussi divers que les types de pollutions auxquelles ils sont censés remédier. Pour convenir d'un procédé global de traitement, il est nécessaire de considérer l'espace requis pour les installations à mettre en œuvre, les contraintes liées à la gestion des déchets résultants, la qualité de l'eau à obtenir en fin de traitement, de même que les capitaux à investir et les prix de revient des opérations de traitement [35].

Les indicateurs de pollution des effluents textiles sont les hautes teneurs en sels, les grandes quantités de solides dissous et en suspension, la grande demande chimique

en oxygène DCO, la grande demande biologique en oxygène DBO, la présence de métaux lourds, et autres substances nuisibles, de même que la coloration.

Le traitement typique d'un effluent commence par une étape préliminaire dans la quelle différentes fractions rejetées sont regroupées et neutralisées. L'étape primaire suivante comporte sédimentation, flottation et floculation. Dans l'étape dite secondaire, le contenu organique doit être diminué, par voie d'oxydation biologique ; en vue de faciliter les séparations physiques et /ou chimiques ultérieures.

La décoloration est ciblée dans l'étape finale ou tertiaire [36,37], passent en revue différents traitements mis en ouvre.

I-2-5 1Traitement biologique

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [38,39].

Ces procèdes biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène (boues actives), et les traitements anaérobies sans oxygène.

I-2-5-2 Traitement physique

A) Adsorption sur les phases solides

L'adsorption sur les phases solides est une méthode qui a donné des résultats prometteurs pour l'élimination des colorants. De nombreux matériaux ont montré des capacités considérables de rétention de ces polluants. Le charbon actif est parmi les adsorbants les plus utilisés. Sa surface spécifique importante riche en sites actifs permet d'adsorber la plupart des colorants [40,41].

Cependant, cette famille de matériaux reste onéreuse et difficile à régénérer d'où la nécessité de trouver d'autres alternatives [42]. Parmi les différents adsorbants de faible coût utilisés on sites les argiles, les bioadsorbants et les déchets solides agricoles.

B) Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [43], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [44].

C) Coagulation /floculation

La coagulation /floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène DCO et la couleur avant un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [45]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des flocs avec les polluants organiques.Ces flocs formés sont en suite séparés par décantation et filtration puis évacués.

II-2-5-3 Traitement chimique

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration. On distingue deux types d'oxydation.

- **L'oxydation classique** : consiste à ajouter un agent oxydant dans l'eau à traiter comme le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3).
- **L'oxydation avancée** : est basée sur la génération d'un radical « OH^-» qui est un oxydant très forte (E° = 2,8 V/ESH à 25°C) et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires. Les principales méthodes de cette génération sont :
  - Procède Fenton (Fe^{+2} / H_2O_2).
  - Peroxanation (O_3 /H_2O_2).
  - Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV-H_2O_2).
  - Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène (TiO_2 /UV/H_2O_2).

I-3 ADSORPTION

I-3-1 Introduction

La technique de séparation par adsorption constitue une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques sont :

- La production des gaz industriels : oxygène, azote, hydrogène.
- La séparation des hydrocarbures : paraffines linéaires et ramifiés par exemple.
- Les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants : pesticides, solvants chlorés, composés soufrés, odeurs, COV, métaux lourds… .
- Le séchage, la production de médicaments, etc.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique, soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation, les performances de séparation dépendent d'une manière thermodynamique, mais également des propriétés cinétiques et hydrodynamiques [46].

I-3-2 Définition

L'adsorption est une technique de séparation de molécules d'un gaz ou d'un liquide par attraction sur un solide poreux. C'est un phénomène de surface qui fait intervenir des interactions physiques et chimiques. La rétention des molécules a lieu essentiellement sur la surface interne de l'adsorbant [46].

En effet, le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller

de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (Figure 1) [47].

La molécule qui s'adsorbe c'est l'adsorbat, le solide sur lequel s'adsorbe la molécule c'est l'adsorbant. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

Au cours du processus d'adsorption, il y aura donc un transfert de la matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu [48, 49,50].

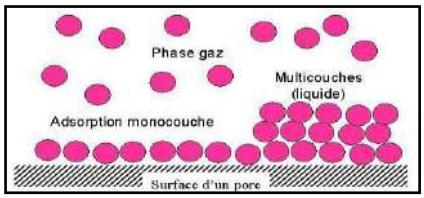


Figure I-2 : Phénomène d'adsorption [47].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [51, 49, 52,53].

I-3-3 Adsorption physique

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les atomes du fluide. Appelée aussi physisorption, elle met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires, comme les forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 a 40 kj/mole et considérée comme faible, et la désorption peut donc être totale. [54, 55, 56].

I-3-4 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation de la liaison chimique. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kj/mole, la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [57].

I-3-5 Nature du mode d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [58,59] :

- Liaison de London-Van Der Waals ;
- Liaison covalente ;
- Liaison ionique ;
- Liaison par transfert de charge.
- Liaison hydrogène ;

I-3-6 Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivantes est présenté par la figure II-2 [60, 61,62].

- Diffusion des molécules de l'adsorbat au travers du film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
- Transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion le long des parois des macropores.
- Diffusion lente du soluté des macropores vers les micropores.
- Fixation sur les sites actifs.

Les trois premières étapes se déroulent pratiquement vite, contrairement aux deux dernières qui sont beaucoup plus lentes.

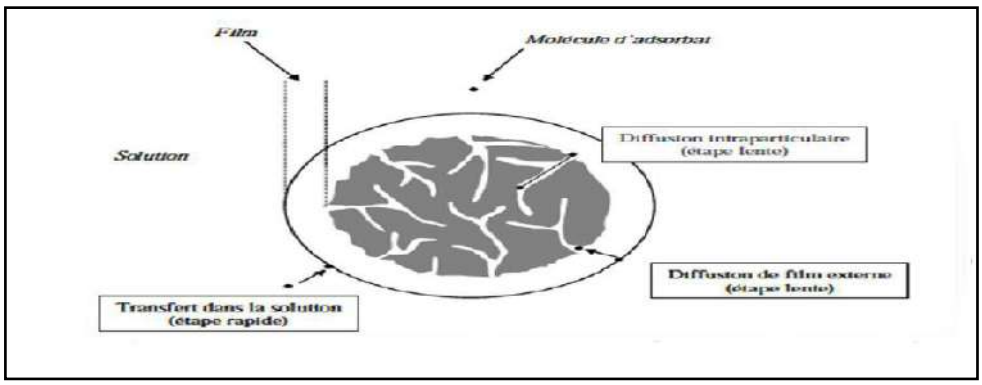


Figure I-3 : Phénomènes et étapes de transfert de soluté vers le charbon actif [60]

I-3-7 Cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée « Q_t » à l'instant « t » et la quantité adsorbée à l'équilibre «Q_e »

Donc, le phénomène d'adsorption contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement, mais peut prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines des diamètres des molécules du fluide [55].

Il existe plusieurs modèles de cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, trois cas classiques de modèles peuvent être envisagés pour ce type de réaction équilibrée.

I-3-7-1 Modèle cinétique du Pseudo premier ordre de Langergren

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant « t » est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre «Q_e » et la quantité «Q_t » adsorbée à cet instant « t » et que l'adsorption est réversible [63,64].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Langergren. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQt}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t)$$

Tel que :

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant « t », et t : Temps de contact (min).

k_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (eq1) donne l'équation (eq2).

$$Log (Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k1 .t}{2,303}$$

I-3-7-2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [65]. Le modèle du pseudo-second ordre (eq3) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dQt}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2$$

Tel que :

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant « t », et t : Temps de contact (min).

k_2 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le second ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (eq3) donne (eq4).

$$\frac{t}{Qt} = \frac{1}{k2\ Qe2} + \frac{1}{Qe} * t$$

I-3-7-3 Modèle basé sur la diffusion moléculaire (intra particule)

Selon Almadrani (2008) [66], de nombreux travaux faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra particulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris (1965) [67] portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Ces travaux montrent que la concentration en adsorbat (Q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k).

Ces auteurs ont également établi plusieurs relations entre la valeur de k et les paramètres expérimentaux, notamment.

$$Q_t = k_i.t^{1/2}$$

Ou

k_i : La constante de la diffusion intra particule en ($mg/g.min^{1/2}$). Elle est indépendante de la concentration en adsorbant

k_i : est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

I-8 Principaux facteurs influençant l'adsorption sur charbon actif

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Dont les principaux sont présentés comme suit :

- La surface spécifique
- Le type de composé à adsorber : plus les composés ont un poids moléculaire élevée plus la consommation de charbon augmente.
- Le pH de la solution est une variable importante, pour obtenir les meilleures adsorptions les pH sont situés entre 4 et 7,1 selon l'adsorbant étudié.

Un grand nombre d'autres paramètres et de propriétés peuvent affecter aussi l'adsorption d'une substance sur un support, des quels nous citons [55,58].

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées.
- La nature de leurs groupements fonctionnels.
- Leur pKa.
- Leur solubilité.

- La composition du milieu adsorbant (teneur en charbon actif, en matière organique, en eau).
- Température.

I-9 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent de quantifier et éventuellement d'expliquer les mécanismes d'adsorption en fonction de la nature du soluté et des propriétés du matériau étudié. Ils correspondent à l'état d'équilibre entre la concentration en phase liquide (C_e) et la concentration en phase solide (Q_m) obtenu après un temps de contact supposé infini.

La forme des isothermes d'adsorption dépend de la nature du polluant, du solvant et du solide. Elle peut renseigner sur les mécanismes d'adsorption des polluants à la surface des solides [68].

Selon Giles et al (1974) [69]; Gourdon (1997) [70] on distingue quatre principaux types d'isothermes suivant l'allure de la courbe (Fig 4).

Courbe de Type S : Le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Caractériser par des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées.

Courbe de Type L : Ces courbes peuvent être mathématiquement décrites . Les molécules se disposent en une monocouche sur la surface solide.

Courbe de Type H ou courbe de haute affinité : Il s'agit d'un cas particulier des isothermes du Type L où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant.

Courbe de Type C : Partage linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide.

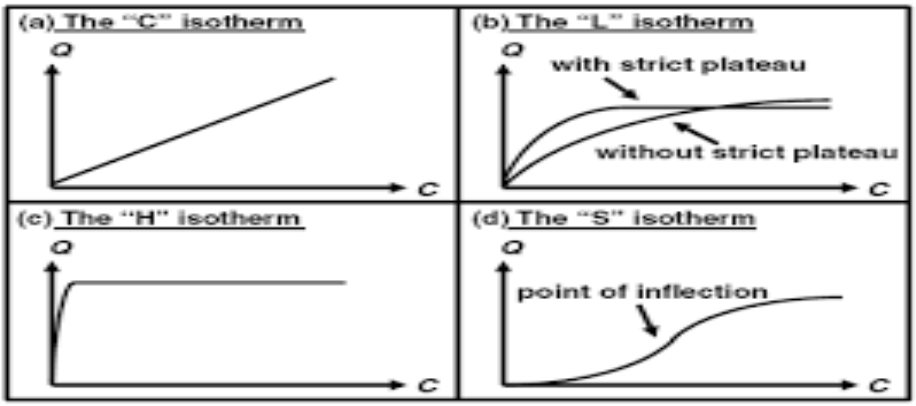


Figure I-4 : Les quatre types d'isothermes [69].

Les isothermes d'adsorption peuvent donc être décrites par des fonctions mathématiques plus ou moins complexes. Ces représentations mathématiques permettent l'estimation de l'adsorption des polluants organiques en fonction des propriétés et de la composition du matériau. Ces modèles d'estimation s'appuient sur l'étude des corrélations entre l'adsorption de la molécule et les propriétés et composition du matériau ou bien les propriétés du polluant considéré [69, 71,72].

I-9-1 Isotherme de Langmuir

Langmuir se base sur les hypothèses suivantes pour décrire son isotherme [73] :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m * \frac{KL * Ce}{1 + KL * Ce}$$

Q_e : La quantité de soluté adsorbée par unité de masse adsorbant à l'équilibre (mg/l ou mmol/l), C_e : La concentration du soluté à l'équilibre (mg/l ou mmol/l),

Q_m : La capacité maximale d'adsorption (mg/l).

K_L : Constante cinétique de Langmuir qui est égale le rapport entre la constante cinétique d'adsorption et la constante cinétique de désorption (l/mg).

Le facteur de séparation R_L est défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1+KL*C0}$$

Avec

K_L(l/mg) : Constante de Langmuir,

C_0 (mg /l) : Concentration initiale de l'adsorbat.

Selon les valeurs de R_L obtenues, le procédé d'adsorption est jugé selon Hall et al 1966 [74] comme suit :

-Si $R_L = 0$: L'adsorption est irréversible, - Si $R_L < 1$: L'adsorption favorable,

-Si $R_L = 1$: Linéaire, -Si $R_L > 1$: L'adsorption non favorable.

I-9-2 Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de la fixation différente. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques élevés dans l'eau et les eaux de rejet.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich [75] repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_e = K_F * C_e^{1/N}$$

Cette équation peut être linéarité de la façon suivant :

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{N} * \text{Ln } C_e$$

K_F : est le premier coefficient de l'équation de Freundlich qui représente la capacité

d'adsorption.

N : est le second coefficient de l'équation de Freundlich qui représente l'intensité de l'adsorption.

Q_e : Quantité d'adsorption adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre.

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre.

I-9-3 Isotherme de TEMKIN

Le modèle de Temkin [59] repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène [60].Plusieurs auteurs [61] proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant que ou ɵ en fonction de Ln Ce.

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) Ln(K_T C_e)$$

R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

T : température absolue (en K)

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (en $J.mol^{-1}$)

KT : constante de Temkin en ($L.mg^{-1}$)

I-9-4 Isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich [62] ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores.

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta\zeta^2)$$

q_m DR, capacité maximale d'adsorption dans les micropores

β, constante reliée à l'énergie d'adsorption par

$$E = \frac{1}{(x\beta)^{0.5}}$$

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \left(l \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)^2 \right)$$

Le tracé $\ln q_e v_s \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)^2$ permet d'atteindre q_m DR et E.

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés.

I-9-5 Isotherme de TOTH

C'est également un modèle très souvent cité et utilisé, par HINZ [65]; par SRIVASTAVA et al. [66] ; par HAMDAOUI et NAFFRECHOUX [67]; par RUDZINSKI et PLAZINSKI [68]; par KUMAR et al [69]; GIMBERT et al. [70] et par SING et al [71]. Le modèle de Toth a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse [72] à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. Ce modèle présente donc un intérêt particulier puisqu'il considère que la surface de l'adsorbant est hétérogène. En phase

liquide, il est généralement utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich - Peterson (équation 18)

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{\left[1+(K_L C_e)^n\right]^{(1/n)}}$$

Le tracé de $(C_e/q_e)^n$ vs $(C_e)^n$ doit être linéaire si le modèle est vérifié.

I-9-6 Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura

L'isotherme d'adsorption du Harkin-Jura (Harkins et Jura, 1944) [74] peut être exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \left(\frac{A}{B+\log C_e}\right)^{1/2}$$

Où A et B sont des paramètres d'isotherme de Harkin-jura

La forme linéaire de cette équation est de :

$$\frac{1}{q_e^{\,2}} = \frac{B}{A} + \frac{1}{A} LogC_e$$

I-9-7 Isotherme de Halsey

L'isotherme d'adsorption de Halsey (Halsey, 1948) [75] peut être donnée par la formule suivante :

$$q_e = \exp\left(\frac{\ln K_H - \ln C_e}{n}\right)$$

Où K_H= est la constante de Halsey

n : exposant

L'isotherme de Halsey peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \frac{1}{n}\ln K - \frac{1}{n}\ln C_e$$

I-10 Paramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbée. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Coefficient de distribution : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution Kd est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [55 ,56]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)v}{C_e * m * 1000}$$

Avec

Kd : coefficient de distribution (L/g)

Co : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

Ceq : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (mL)

m: masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmhotz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK$$

Le tracé de la droite *Ln Kd* en fonction de *1/T* permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques *ΔH* et *ΔS* à partir de l'ordonnée et la pente.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée (ΔH>50 KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

I-11 Etude critique

Zubeyde Baysal et al ont étudié la biosorption du Pb (II) des solutions aqueuses en système en batch en utilisant Candida albicans. Les conditions optimum de biosorption étaient déterminées en étudiant la concentration initiale en ions, le temps de contact, la température, la dose du biosorbant et le pH. La quantité d'ions métalliques éliminés augmente avec l'augmentation du temps de contact, la concentration initiale des ions métalliques et la température. Le temps d'équilibre d'adsorption était obtenu dans 30min. Les modèles d'adsorption de Freundlich et Langmuir ont été utilisé pour la description mathématique de l'équilibre d'adsorption et les constantes d'isotherme étaient aussi évaluées. La capacité maximale d'adsorption du Pb(II) sur C. Albicans était déterminée, 828.5±1.05, 831.26± 1.3 et 833.33± 1.12mg/g à différentes températures (25, 35 et 45°C) respectivement. La biosorption suit l'équation cinétique du pseudo - second ordre à différentes concentrations initiales de Pb (II) et différentes températures. Les résultats indiquent que la biosorption du Pb (II) est endothermique et spontanée. Le pH optimum pour Pb (II) était de 5.0.

RangabhashiyamS et Al ont étudiés l'élimination de colorants cationiques, du bleu de méthylène (MB) et du vert de malachite (MG) à partir de solutions aqueuses en utilisant du bois de papaye naturel Carica (CPW) dans un procédé de biosorption discontinue. L'influence de divers paramètres tels que le pH, la dose de biosorbant, le temps de contact, la concentration initiale en colorant et la température ont été examinés

et les conditions expérimentales optimales ont été déterminées. Les modèles isothermes de biosorption et cinétiques des colorants sur CPW ont été étudiés. Les données d'équilibre ont suivi le modèle isotherme de Langmuir, prédit les capacités maximales de biosorption de 32,25 et 52,63 mg de colorant par gramme de CPW pour MB et MG, respectivement. Des expériences sur les études de régénération ont indiqué que la capacité de biosorption de CPW était compatible avec l'élimination de MB et MG jusqu'à 5 recyclages en soumettant 0,1 M Hcl comme agent de désorption.

Selviet al. ont étudié l'adsorption du Cr(VI) sur du charbon actif préparé à partir de sciure de cocotier. Ils ont clairement montré que l'adsorption était plus forte aux faibles valeurs de pH. Garget al ont confirmé ce résultat. L'effet bénéfique d'un pH bas peut s'expliquer par la neutralisation des charges négatives accumulées à la surface de l'adsorbant par des ions H^+en excès, ce qui est susceptible de faciliter la diffusion de l'ion dichromate $HCrO4^-$ à travers les pores et donc son adsorption ultérieure. Conformément au diagramme de Benefield et al, la forme ionique prédominante à un pH < 4 est $HCrO_4^-$et cette forme ionique est adsorbée de façon préférentielle, ainsi que l'ont montré Selvi et al.

Francesca Pagnanelli et al ont fait l'étude sur la biosorption des métaux sur un déchet d'agriculture, le grignon d'olive. Des essais expérimentaux de caractérisation de l'adsorbant (titrage potentiométrique, analyse IR, l'extraction sélective) et une modélisation de titrage (compatible pour l'hétérogénéité de l'adsorbant par l'introduction de la fonction de distribution de faibles pics d'affinité de protons) assurent que les groupements carboxyliques et phénoliques sont les principaux sites actifs participant dans l'élimination des métaux lourds. Les résultats obtenus ont permis de constater que le maximum de rétention des métaux augmente avec l'augmentation du pH de la solution (de 3 à 5) à cause de la compétition entre les métaux et les protons pour les mêmes sites actifs. Lors de l'augmentation du pH les sites actifs sur le grignon d'olive se dissocient et deviennent chargés négativement ce qui cause l'attraction des métaux chargés positivement présents dans la solution. A un pH >8 on constate une précipitation des métaux lourds, ce qui cause une diminution de rétention des métaux.

NuriaFiol et al ont investit les déchets de grignons d'olives générés lors du procédé de production de l'huile d'olive, en tant qu'adsorbant des métaux lourds Pb (II), Ni (II), Cu (II) et le Cd (II) des solution aqueuses vue sa disponibilité. Le maximum d'adsorption a été déterminé à un intervalle de pH entre 5.5 et 6.0. Les résultats d'équilibre de sorption pour les systèmes à un seul métal au pH initial 5.5 étaient décrit par les modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich et le model de Freundlich était déterminé comme le model à produire de meilleures corrélations. Les expériences de désorption mettent en évidence que trois contacts avec les solutions d'HCl ou l'EDTA sont suffisants pour désorber les métaux du grignon d'olive complètement.

XiaominLi et al ont utilisé l'écorce d'orange modifié avec différents agents chimiques en tant qu'adsorbant pour éliminer les ions de cadmium des solutions aqueuses. L'effet de différentes modifications chimiques sur les propriétés de l'adsorbant incluant le lavage, la saponification des alcalis, la température de réticulation et la concentration des agents de réticulation était investi. En même temps, l'influence du pH de la solution, la concentration initiale en Cadmium, le temps de contact et le rapport solide/liquide sur l'élimination du Cd(II) par différents biosorbants modifiés chimiquement était étudiée. On peut conclure que les ions de cadmium peuvent être éliminés par l'adsorbant0.6SCA80(les écorces d'orange modifié avec l'acide citrique 0.6mol/l à 80°C après saponification par les alcalis) effectivement et rapidement. La comparaison des différents models d'isothermes révèle que le model d'isotherme de Langmuir correspond mieux aux résultats expérimentaux. La biosorption suit le model cinétique du premier ordre de La gergren.

N. Rajesh et al ont développé une nouvelle approche pour l'extraction du chrome par phase solide et qui est basée sur l'adsorption de son complexe diphénylcarbazide sur le mélange de montmorillonite activée acide – gel de silice en colonne. L'effet de différents paramètres tel que l'acidité, la stabilité de la colonne, volume d'échantillon, les interactions ioniques...etc. a été étudié en détail. Le complexe adsorbé est facilement désorbé à l'aide du mélange glycol polyéthylène-acide sulfurique et la concentration du chrome était déterminée par le spectrophotomètre visible. Le chrome est parfaitement séparé des autres ions tels que Nickel, Cuivre, Zinc, Chlore, Sulfate, Nitrate...etc. Et la méthode était

appliquée avec succès dans l'étude de récupération du chrome des eaux usées en électroplatine.

Abdurrauf Iftikhar et al ont utilisé le déchet de distillation des pétales de rose pour l'élimination du Cu (II) et Cr (III) des solutions aqueuses. Une dose de 1g/l de la biomasse de déchet de rose a été déterminée à être la dose effective pour le maximum de rétention du Cu (II) et Cr (III). La température optimale d'adsorption et le pH pour Cu (II) et Cr (III) était de 303±1K et 5 respectivement. A l'équilibre la quantité maximale adsorbée en mg/g du Cu (II) et Cr (III) était de55.79 et 67.34 respectivement. Un autre but de ce travail était de déterminer le temps de désorption le plus court possible pour les deux métaux en comparaison avec les études récentes. Un rendement de désorption de 98% de Cu (II) et Cr (III) a été noté en seulement les premières 20min et à une concentration initiale de10mg/l.

Xénon Wang et al ont étudié l'adsorption du Cu (II) sur cinq biosorbants naturels locaux (La minariajaponica, p. YezoensisUeda, le son de riz, le son de blé et la coque de noix) dépendant de certains paramètres tel que le pH initial de la solution, le temps de contact, la concentration d'adsorbant et la température de réaction. L'élimination de Cu (II) dépendant du pH pour plusieurs adsorbants investis. Pour p. YezoensisUeda, le son de riz, le son de blé et la coque de noix, les essais d'équilibre en batch étaient corrélées aux isothermes de Langmuir et Freundlich et la capacité d'adsorption de Langmuir était donnée: 5.04, 10.41, 6.85 et 3.52mg/g à une température de 20°C respectivement.

Pour La minariajaponica, les essais d'équilibre obéissaient à l'équation de Hill-der Boer pour les ranges de concentration initiale de 0 – 200mg/l examinée mais seulement aux équations de Langmuir et Freundlich pour des concentrations initiales moins de 120mg/l à des températures variées. Les valeurs numériques obtenues indiquent que l'adsorption du Cu (II) est spontanée, emmené par l'entropie et un processus endothermique.

Les essais cinétiques en batch étaient corrélés aux modèles du pseudo - premier ordre et pseudo-second ordre et les résultats coïncidaient mieux avec l'équation du pseudo-second ordre. (La constante cinétique du pseudo-second ordre.

Badies. Girgis et al ont étudié les noyaux de dates en tant que précurseur pour la production de charbon actif poreux par voie chimique à l'aide d'une solution d'acide phosphorique. Le matériau a été imprégné par le H_3PO_4à différentes concentrations (30-70%) suivit de pyrolyse à 300,500ou 700°C.

La caractérisation de la texture du produit a été réalisée par adsorption de N_2à 77K ainsi que l'indice d'Iode, de phénol et de bleu de méthylène. Le H_3PO_4n'avait pas d'effet sur le charbon obtenu à 300°C qui avait une porosité très faible avec une forte capacité de rétention des molécules polluantes de la solution. Cela était lié à la contribution des bondes chimiques insaturées initiées dans le matériel décomposé partiellement. L'effet d'acide à 700°C était élevé.

Les charbons obtenus à 500 et 700°C étaient d 'excellents adsorbants. Ils étaient microporeux avec une contribution de la méso porosité.

La concentration optimale d'activant pour obtenir un meilleur charbon adsorbant, varie entre 50 et 60% qui correspond à un rapport massique précurseur/acide de 1.20-1.44. Un excès d'acide conduit à une formation d'une couche solide protectrice qui réduit l'activation du matériau.

Les noyaux de dattes imprégnés par l'H_3PO_4indiquent un effet de décomposition élevé changé à de températures élevées en comparant avec le déchet à l'état natif. L'acide phosphorique est suggéré produire des modifications chimiques et physiques sur la structure botanique par pénétration, enfilement des particules, dissolution partielle de la biomasse, rupture de liaisons et la réformation de nouvelles structures polymériques résistantes à la décomposition thermique. En plus les noyaux de dattes sont proposés à être composés d'une faible porosité et une structure cellulosique compacte qui nécessite une concentration élevée en acide et température pour atteindre un effet optimum qui es t obtenu normalement à de faibles températures pour d'autres matériaux d'origine botanique.

M. Molina .Sablo et al ont utilisé des matériaux lingocellulosiques comme les grignons d'olive et les noyaux de pèches comme précurseur de charbon actif granulaire traité chimiquement par l'acide phosphorique, le $ZnCl_2$et le KOH. Cependant, ces trois réactifs chimiques produisent un large

développement de microporosité. Il y a un degré d'activation spécifique pour chaque produit et qui permet de développer un volume maximal de micropores sans une appréciable contribution de mésoporosité. Ces valeurs sont : 0.4 cm^3/g pour KOH, 0.5cm^3/g pour $ZnCl_2$et 0.6cm^3/g pourH_3PO_4. Il y a une faible augmentation en porosité à des degrés élevés et la distribution de la taille des pores devient plus hétérogène. La différence entre l'effet des produits apparaît plus clairement.

KOH produit uniquement une microporosité élevée à plus de micropores hétérogènes alors que le $ZnCl_2$ développe plus de micropores et moins de mésopores et H_3PO_4 aussi développe de larges méso pores et macrospores uniformes. Ces résultats sont expliqués par la différence en mode d'activation pour chaque réactif. Des disques monolithiques de charbon activé avec le $ZnCl_2$et H_3PO_4ont été préparés par une simple conformation du précurseur imprégné avant le traitement thermique. Le volume occupé par le squelette du carbone est similaire dans tous les disques, ce qui est fonction de température atteinte en traitement thermique. Le volume des vides et les macropores est aussi négligeable à cause de la déformation des particules imprégnées durant l'étape de conformation**.** Lors de l'augmentation du volume des micropores avec la teneur des produits chimiques les meilleures conditions étaient sélectionnées pour préparer des disques par combinaison d'un volume élevé en mésopores

Mehmet Emin Argun a décrit l'adsorption des ions des métaux lourds à partir des solutions aqueuses par la sciure de chêne (oak sawdust) modifiée par un traitement acide HCl. Il a examiné l'élimination de trois métaux Cu, Ni, et Cr, ainsi que la détermination de l'optimum de chaque paramètre tel que la vitesse d'agitation, la masse d'adsorbant, le temps de contact, et le pH. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en utilisant un intervalle de concentrations des ions métalliques s'étendant de 0.1 à 100 mg/l.

La sciure de chêne a été obtenue à partir de la scierie d'une Corporation Demir dans la ville Turque Konya, (d < 0.25mm). En outre, c'est une ressource renouvelable, et qu'on n'a pas besoin de régénérer. Cependant, le traitement avec la sciure de chêne non modifiée crée probablement une DCO élevée dans l'eau usée. Le traitement acide par HCl diminue ce problème. La sciure contient principalement la lignine et de la cellulose. Les analyses structurales de ce matériau ont été réalisées par la Méthode de

Van Soest [35]. Il a été trouvé que le pourcentage de la lignine a augmenté pendant le procédé de modification, alors que les pourcentages des matériaux cellulosiques, hemicellulosiques, et extractifs ont diminué. Ce changement est rentable par ce que la recherche [36] a démontré que les métaux lourds sont beaucoup plus adsorbés par la lignine que par la cellulose et l'hémicellulose.
Les efficacités maximales d'élimination étaient 93% pour le Cu (II) à pH 4, 82% pour Ni (II) à pH 8, et 84% pour le Cr (IV) à pH3. En fait l'effet du pH a été bien expliqué. L'auteur a assumé que les métaux bivalents Cu (II) et Ni(II) sont liés aux sites actifs superficiels par le biais des ions O2- et les ions H+ sont libérés dans la solution.

Maather.F Les pousses (Saltbush) des rameaux d'arbrisseaux (canescens d'Atriplex) ont été rassemblées d'un secteur autour d'El Paso, Les feuilles ont été séparées des tiges, lavées avec de l'eau du robinet; séché au four à 70 C° pendant une semaine, broyé utilisant Wiley-Moulin, et tamisé (100 mesh (0.149mm). Les feuilles ont été choisies parce qu'elles représentent le pourcentage le plus élevé en de la biomasse du saltbush. Un échantillon de 2.0 g de biomasse *saltbush*, a été lavée une fois avec HCl 0.1 M et deux fois avec de l'eau désionisée (DI), après chaque lavage, la biomasse a été centrifugée pendant 5 minutes à 3000 t/mn (Fisher Scientifique, Marathon 6K). La perte en biomasse a été calculée en évaporant les lavages dans un four à 70 C°.
Une suspension de biomasse de 5g/ml a été préparée à pH 5.0 dans l'eau désionisée (DI), le pH a été ajusté en utilisant des solutions diluées de HCl et de NaOH parce que des études précédentes sur l'équilibre de rétention des métaux étudiés (Cu, Pb, et Zn) par la biomasse de *saltbush* en batch ont montré que le pH optimum était 5. Les expériences d'isothermes ont été effectuées et les résultats ont montré que le modèle le plus adéquat est celui de Freundlich, confirmant la supposition que l'adsorption des trois métaux est d'une monocouche sur une surface externe hétérogène de la biomasse.
Les valeurs de KF obtenues à partir du modèle de Freundlich (175.5 10-2, 10.5 10-2 et 6.32 10-2 mol/ g pour le Pb, Zn, et le Cu respectivement) suggèrent que l'affinité d'adsorption des métaux suivent l'ordre: Pb > Zn > Cu.
Les paramètres thermodynamiques montrent que la constante d'équilibre du Pb (3.97) est la plus élevée comparée aux autres métaux (0.435 pour le Cu et 0.484 pour le Zn). Les valeurs d'énergie libres de Gibbs montrent que la biosorption était spontané seulement pour le Pb (ΔG=-3.4062 <0). L'énergie libre moyenne (5.79–7.50 kJ/mol) calculé à partir de l'équation de D–R suggère que la biosorption du Cu, Pb, et Zn n'est

pas provoqué nécessairement par l'intermédiaire du mécanisme d'échange ionique dans lequel l'énergie de sorption se trouve entre 8–16 kJ/mol.

Osvaldo Karnitz Jr. Dans ce travail deux procédures ont été suivies pour créer des fonctions de chélations sur la surface du solide, l'anhydride succinique a été utilisé pour introduire des fonctions d'acide carboxylique et la polyamine pour introduire des fonctions amines. Les deux matériaux obtenus ont été caractérisés par l'analyse élémentaire et la spectroscopie infrarouge. Les bagasses de canne à sucre modifiés ont présenté une bonne capacité adsorption pour des ions de Cu2+, de Cd2+, et de Pb2+. La capacité maximale d'adsorption a été observée proportionnelle au nombre de fonctions amines présentes dans le matériel.

Katsuya Kaikake des déchets de café commercial (DDC) ont été purifiés pour éliminer les contaminants indésirables puis lavés cinq fois par l'eau bouillante. Puis ils subissent une extraction exhaustive des substances huileuses par le biais de l'éthanol, dans lequel le solide a été emballé dans un papier filtre et gardé dans un extracteur de soxhlet pour 24 h. Après l'extraction, il a été séché et tamisé pour obtenir des grains de dimension 500–840 μm. D'après des analyses spectroscopiques (RX, IR et MEB) les DDC contient du soufre et une petite fraction de calcium.
La structure est poreuse avec des micropores pouvant être formés pendant le processus d'extraction. La masse spécifique mesurée par l'adsorption de N2 est de 1.2m2/g.
Dans le but d'examiner la sélectivité de l'adsorbant préparé, ils ont examiné l'adsorption de différents métaux tels que le Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) et le Fe(III), les résultats ont montré que la rétention dépend du pH avec un rendement de presque à 100%. Le Cu(II), Pb(II) et le Fe(III) sont adsorbés à pH 3 alors que Cd(II) et le Zinc (II) le sont à pH élevé. A pH égal à 2 il n'y a pas d'adsorption sur les DCB. La courbe du coefficient de distribution des ions métalliques en fonction du pH est une droite de pente 2 ce qui suggère qu'un échange d'ions se produit entre le métal et les DCB. De plus le pH à l'équilibre après adsorption prend des valeurs acides, indiquant que les DCB est un échangeur de cations.
La désorption du cadmium a été réalisée par un traitement d'acide chlorhydrique ou acide nitrique. Le pourcentage a atteint 90%. D'où il peut être conclu que les DCB sont capables d'éliminer les ions métalliques nocifs présents dans les eaux potables, eaux usées et les eaux souterraines.

Eun Woo Shin dans ce travail deux adsorbants ont été préparés à partir du bois et de l'écorce du genévrier. Les grosses bûches du genévrier étaient rassemblées du Mexique et râpées dans de petits éclats au Laboratoire des Produits Forêt de l'USDA (FPL) à Madison WI. L'écorce a été séparée des copeaux de bois, et chaque matériau a été broyé pour passer à travers un tamis de 3mm de diamètre utilisant un moulin Wiley. La Composition chimique du bois JW et de l'écorce JB du genévrier a été déterminée en utilisant une méthode expérimentale bien spécifique. Les résultats montrent que le pourcentage en lignine est presque le même pour les deux matériaux mais celui du carbohydrate est plus important pour le JW que le JB (39.9% et 51.1% pour JB et JW, respectivement par rapport au poids total). La concentration en sodium Na dans JB et JW (32.7 et 17.4 μmol/l respectivement) est plus faible en comparaison avec le calcium Ca (945 et 61.6 μmol/l), qui éventuellement peut jouer un rôle plus considérable dans l'adsorption du Cd. Les spectres IR obtenus par transformation de Fourier (IFTR) ont montré que la concentration des groupes carboxyliques de la surface du JB était plus importante comparativement à JW.

Le potentiel Zêta des adsorbants a été mesuré avec un instrument ZETASIZER 3000HS, après avoir préparé des suspensions de 25-mg dans 40 ml d'eau dé ionisée et ajustement du pH des solutions entre 2 et 10 utilisant les solutions de KOH 0.1M ou HNO3 0.1 M. Les suspensions ont été agitées pendant 4 heures, et les résultats ont montré que le JB et le JW possèdent des surfaces chargées négativement pour les valeurs de pH (2.5– 9.5). Par conséquent, les caractéristiques de la surface de JB et JW favorisent l'élimination des ions métalliques dans les conditions acides.

Les résultats de la cinétique et d'isothermes d'adsorption ont montré que la capacité d'adsorption du Cd par le JB est 3 à 4 fois plus importante (76.3–91.6 μ mol/g) que le JW (24.8–28.3 μ mol/gl). De plus le JB possède une plus grande capacité d'adsorption (45.3 contre 9.1 l/ mmol) et une cinétique du premier ordre (0.0119 0.0083 g / μ mol min) comparativement JW Pour les deux adsorbants, l'adsorption du Cd augmente avec le pH de la solution dans l'intervalle de 2–6 suggérant qu'elle est contrôlée par les groupes carboxyliques (RCOOH) de la surface.

Le rapport de la concentration du calcium Ca libéré à la concentration du cadmium adsorbé était 1.04 et 0.78 pour JB et JW, respectivement, ce qui indique que l'échange ionique Ca–Cd était le mécanisme fondamental impliqué.

La forte teneur en Ca dans le JB (15 fois plus) et la concentration de surface RCOOH

(2.5 fois plus) peut être attribué aux différences de comportement observées dans adsorption du Cd entre les deux adsorbants de lignocellulosique.

Sabriye Doyurum et Ali çelik ont déterminé l'usage de la croûte d'olive comme adsorbent des ions de Pb (II) et Cd(II) des solutions aqueuses.
La croûte d'olive est un déchet d'usine d'olive et habituellement utilisé dans le chauffage et comme engrais. Sa structure contient des composés organiques tel que la matière lignocellulosique, polyphénol et aussi l'acide aminé, les protéines, l'huile, et les tanins. Le déchet a été lavé avec l'eau distillée, séché puis broyé et tamisé pour obtenir des particules de dimension 212–132 μm.
La croûte d'olive contient un anneau aromatique qui possède un grand nombre de liaison d'hydrogène avec un taux élevé de composants phénoliques et la prédominance de groupes methoxy labiles. Ces groupes jouent un rôle excellent dans la rétention des métaux lourds comme des sites échangeurs de cations.
Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB) indique que la croûte d'olive possède une aire de surface étendue et peut être utilisée comme adsorbent. Les résultats d'isothermes d'adsorption montrent que l'isotherme de Langmuir est la plus adéquate (R2 =0.99 pour le Pb et 0.97 pour le Cd) pour décrire les résultats expérimentaux. La désorption des ions métalliques adsorbés a été effectuée par de faibles concentrations d'acide nitrique ce qui montre que les ions Pb(II) et le Cd(II) sont liés à la surface de la croûte d'olive avec des liaisons chimiques faibles.
Les études expérimentales ont montré que la croûte d'olive peut être utilisée comme un matériau efficace, bon marché pour éliminer les ions toxiques Pb (II) et Cd(II) des eaux usées.

Ata et al. ont étudié l'élimination du bleu de Coomassie sur le son de blé (wheat Bran WB). Ils ont étudié le comportement de l'adsorption selon différents paramètres tels que le pH, la dose de l'adsorbant et le temps de contact. Il a été observé que jusqu'à 95.70% de colorant a été adsorbé sur le son de blé, dans des conditions optimisées. Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour modéliser les isothermes d'adsorption. Le modèle de Freundlich est le mieux adapté pour une adsorption multicouche. Les constantes de Freundlich *n* et *KF* liées au modèle ont pour valeurs respectives 0.53 et 2.5.10-4 $mg.g^{-1}$. Les paramètres thermodynamiques ΔGo, ΔHo et ΔSo ont été déterminés, les valeurs de ces grandeurs thermodynamiques

montrent que la réaction est spontanée et favorable pour le (CBB) sur le son de blé. La capacité d'adsorption maximale obtenue qmx vaut 6.410 $mg.g^{-1}$.
Cette étude a montré que le son de blé traité est un bon adsorbant pour l'élimination des colorants dans les effluents de l'industrie textile. De plus, il très attrayant sur le plan économique étant donné son faible coût

Naveen Prasad et al. ont aussi étudié l'élimination du bleu de Coomasie mais sur un autre type d'adsorbant : les coquilles de noix de coco (traitées à l'acide). Ils ont optimisé trois paramètres analytiques en mode batch : temps de contact, concentration initiale du colorant et dose de l'adsorbant. Ils ont constaté que la cinétique d'adsorption est de pseudo-second ordre tandis que l'isotherme d'adsorption obéissait aussi bien à l'équation de Langmuir que de Frendlich. La capacité maximale d'adsorption obtenue était de 31.847 mg/g.

Drissa Bamba et al. **o**nt aussi étudié les performances des coques de noix de coco, qui sont des déchets difficilement biodégradables. Elles sont abondantes dans les pays tropicaux et particulièrement en Côte d'Ivoire. Cependant, malgré les potentiels comme source d'énergie qu'elles présentent et la possibilité de leur utilisation dans le traitement des eaux, elles sont peu étudiées. La Côte d'Ivoire continue d'importer le charbon actif utilisé dans le domaine de la chimie analytique. Dans le souci de valoriser les ressources naturelles de la Côte d'ivoire, des charbons actifs ont été préparés à partir de coques de noix de coco suivant les deux modes d'activation (physique et chimique). Ces matériaux présentent un mélange de méso et de micro porosités. Les surfaces spécifiques obtenues sont comprises entre 200 et 1300 m2.g-1. Les études cinétiques d'élimination du Diuron ont révélé que ces charbons présentent une bonne capacité de rétention de ce polluant.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II

MATERIELLES ET METHODES EXPERIMENTALES

II-1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la valorisation d'un déchet végétal local, en l'occurrence la coque de noix de sapindus, dans l'adsorption de polluants organiques contenus dans les eaux usées. Dans cette étude, nous avons choisi d'étudier l'adsorption des colorants bleus de méthylène et indigo carmine sur différents matériaux synthétisés à partir de la coque de noix de sapindus.

Ce travail sera présenté en trois parties. La première est consacrée à la description de la préparation des charbons à partir de la coque de noix de sapindus par activation chimique et physique, ainsi qu'a leurs caractérisations par différentes méthodes d'analyses. La seconde partie concerne l'étude de l'adsorption de l'Indigo Carmine et du bleu de méthylène sur les différents charbons. La dernière partie est consacrée à l'étude de la modélisation cinétique, thermodynamique et la modélisation des isothermes d'adsorption.

II-2 Préparation des adsorbants

La biomasse (Noix de sapindus) a été collectée dans la région de Blida. Elle et lavée abondamment à l'eau du robinet puis séchée en premier lieu à l'air libre. Un deuxième nettoyage est effectué à l'eau distillée, ensuite elle est séchée à l'étuve à 60°C pendant 24 Heures. Les coques sont broyées à l'aide d'un broyeur de marque « VEB Keramische Werke Hermdorf » et tamisées à l'aide d'un tamiseur électrique de marque « Retsch» contenant plusieurs tamis de granulométries différentes allant de 100 µm à 1.8 mm. Seule la poudre fine de diamètre inférieur à 100 µm sont retenues et stockés à l'abri de l'air.

II-2-1 L'Activation chimique

L'activation chimique de la coque de noix de sapindus se fait par imprégnation de la poudre de coque de noix de sapindus dans les solutions d'agents activant [76], à savoir l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'hydroxyde de potassium (KOH), le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), et le(K_2CO_3). Les rapports massiques (agent activant/adsorbant) sont de 100% pour l'acide phosphorique et l'hydroxyde de potassium, et 75% pour le $ZnCl_2$ et le K_2CO_3. Les mélanges sont introduits dans des ballons munis de réfrigérants, ils sont portés sous agitation à une température de 100 °C pendant 1 heure, afin d'obtenir des mélanges crémeux. Ces mélanges sont mis à l'étuve pendant 24 Heures à 105°C et sont ensuite refroidis dans un dessiccateur pour attendre la calcination.

II-2-2 La pyrolyse ou la calcination

Les échantillons secs obtenus après l'activation sont placés dans un four à moufle, programmable à haute température. La température du four évolue de façon croissante jusqu'à atteindre la température de pyrolyse 450 °C, avec des vitesses de chauffe de 10 °C/min et un palier isotherme de 1H30 min. Les produits obtenus sont lavés abondement à l'eau chaude pour éliminer les résidus d'agent activant. Les derniers lavages sont faits à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit compris entre 6,5 et 7. Les poudres obtenues après lavage sont séchées à l'étuve pendant 24 heures à 105 °C, et stockés à l'abri de l'air.

La figure II-1 montre le protocole de préparation des charbons actifs.

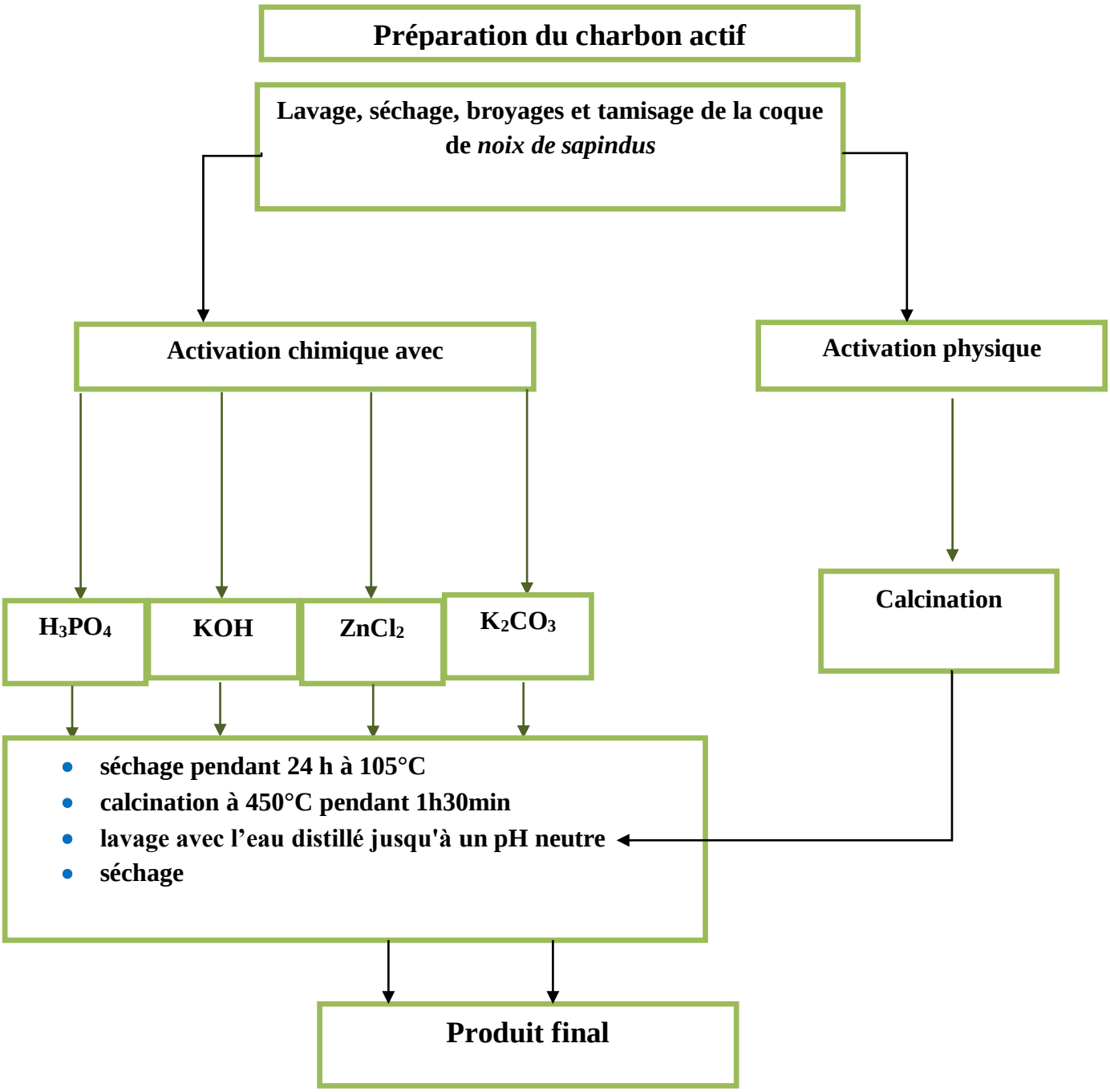


Figure II-1 Protocole de préparation du charbon actif.

II-3 analyses physico-chimique des charbons

II-3-1 Détermination de la teneur en humidité

La mesure du taux d'humidité a pour objectif de nous renseigner sur la masse réelle du charbon mise en contact avec l'effluent. Elle est déterminée par le calcul de la perte de masse en fonction du temps à une température de 105°C. Dans un creuset, on met 2 g d'échantillon et on le pèse. Ensuite on le met dans une étuve à 105 °C pendant 1heure. A sa sortie de l'étuve, on le met pendant 30 minutes dans un dessiccateur puis on le pèse.

La formule suivante permet le calcule le taux d'humidité relatif

$$H\% = \frac{(M1-M2)}{M1} \ *100$$

Où

M_1 : La masse du creuset rempli avant le séchage en (g).

M_2 : La masse du creuset rempli après le séchage en (g).

II-3-2 Détermination du taux de cendre

Le taux de cendre représente la partit inorganique présente dans le matériau de départ (dans notre cas la coque de noix de sapindus).

Un échantillon de 2g de charbon actif est placé dans un creuset en céramique préalablement pesé, puis introduit dans une étuve à 110°C pendant 12heure.aprés séchage, le creuset est introduit dans un four réglé à 550°C pendant 3heure jusqu'à ce que la couleur du charbon devienne blanchâtre. On retire le creuset du four et le laisse refroidir dans un dessiccateur puis on pèse de nouveau le creuset.
Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$\%C = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} * 100$$

Où :
M_1: la masse initiale du CA utilisée (la prise d'essai) en (g).
M_2: La masse du creuset vide en (g).
M_3: La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

II-3-3 Détermination du pH isoélectrique pH_{pzc}

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) ou point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge totale à l'interface de l'adsorbant est nulle. La connaissance du point isoélectrique (pH_{pzc}) nous permet de connaitre pour quels pH de solution l'adsorbant sera chargé positivement ou négativement. En effet, pour un pH supérieur au pH_{pzc}, l'adsorbant présente une prédominance de charges négatives et par conséquence, l'adsorbant aura plus d'affinité avec les molécules de charge positives. Et pour un pH inférieur au point isoélectrique il y'aura une prédominance de charges positives à la surface de l'adsorbant donc une meilleur attractivité pour les charges négatives.

Le pH isoélectrique est déterminé en plaçant 10 mg du matériau adsorbant dans des fioles contenant 50 ml de Nacl (0.01N) à différents pH (allant de 2 à 12). Le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M. Les fioles sont agitées pendant 24 heures à température ambiante et le pH final est déterminé pour chaque solution. On trace les courbes $pH_f - pH_i = \int (pH_i)$. Le point d'intersection entre la courbe et l'axe de l'abscisse représente le pH_{PZC}.

II-4 Techniques de caractérisations

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques de la plante à savoir :

- ✓ La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la minéralogie de la plante.
- ✓ La spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les groupements structuraux présents.
- ✓ La microscopie électronique à balayage.
- ✓ L'analyse thermogravimétrique (ATG) et (DTG) pour suivre le comportement thermique de la plante.

II-4-1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X de nos matériaux a été réalisée avec un diffractomètre à comptage digital.

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) permet la caractérisation des adsorbants et la détermination de leur état cristallin ou amorphe. En effet, le balayage du goniomètre met en évidence la présence ou l'absence des pics caractéristiques.la présence de pics pour des angles donnés confirme l'état cristallin, par contre l'absence de pics confirme l'état amorphe de l'échantillon.

II-4-2 Analyse par Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie est une technique utilisée pour la détermination des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat [78].

L'analyse des charbons par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR 8400S Shimadzu utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm-1.

II-4-3 Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermodifférentielle (DTG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température du traitement. Ce qui permet de connaitre la température de déshydratation des échantillons et les températures de décomposition des matières organiques présentes dans les matériaux (cellulose, lignine).

L'analyse thermodifférentielle (DTG) permet de déterminer les échanges de chaleurs et ainsi mettre en évidence les changements exo ou endothermique subit par l'échantillon.

Dans ce travail, les analyses thermiques (ATG) et (DTG) sont effectuées simultanément à l'aide d'un appareil analyseur thermogravimétrique. L'échantillon subit un traitement thermique à partir de 33ºC jusqu'à 500ºC avec une vitesse constante programmée à 20ºC par minute.

II-4-4 Microscopie électronique à balayage

La technique de microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation qui permet d'étudier la morphologie de surface des matériaux étudiés. La poudre de noix de sapindus à été caractérisée avant et après activation à l'acide phosphorique avec un microscope électronique à balayage de type « JOEL JEM 100B » à différents grossissements.

II-5 Choix des molécules étudiées

Nous avons choisi des molécules qui sont présentes dans les rejets aqueux issus de diverses industries. Leur toxicité même à faible concentration, et leur non biodégradabilité présente un obstacle à leur utilisation ou au recyclage de l'eau. Dans ce travail, nous nous somme intéressés à l'étude de l'indigo carmine (IC) et du bleu de méthylène.

II-5-1 L'indigo carmine

L'indigo carmine est un composé organique synthétique soluble dans l'eau extrait de l'indigotier, une plante des régions chaudes. L'indigo carmine est utilisé dans l'industrie textile pour la teinture de vêtements (jeans) et d'autres denims bleus, dans les industries cosmétiques, en médecine comme une aide au diagnostic (dans la détection des néoplasies qui sont des cellules cancéreuses) [79].

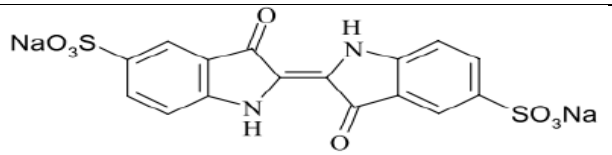
Il a également été employé comme indicateur d'oxydoréduction en chimie analytique et en tant que tache microscopique dans le domaine biologique [80].

Toutefois, l'Indigo carmine provoque une irritation du tube digestif conduisant à des nausées, des vomissements et la diarrhée [81]. Il peut également causer une irritation des voies respiratoires. Les symptômes peuvent inclure la toux et l'essoufflement [82].

Les effluents contenant le C-I sont générés à partir de l'industrie textile, impression et peinture, papier, produits cosmétiques, les industries plastiques, ….etc. Les propriétés physico-chimiques de l'IC sont représentées dans le tableau II.1.

Tableau **II.1 :** Caractéristiques physico-chimiques de l'indigo carmine.

Caractéristique du colorant	**Indigo Carmine**
Formule chimique	C_{16} H_8 N_2 Na_2 O_8 S_2

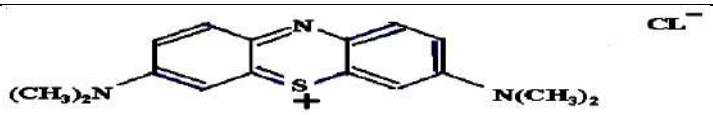
Bande d'adsorption λ_{max} (nm)	λ = 610 nm.
Masse molaire (g/mole)	466,35
Type	Anionique
Symbole	IC
Couleur	Bleu foncé
Odeur	inodore
Structure [83]	

II-5-2 Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique. C'est une molécule organique appartenant à la famille des phénothiazines**.** Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques. L'adsorption du bleu de méthylène a été utilisée depuis longtemps, en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée également pour tester les pouvoir adsorbants des solides, et pour déterminer leur surface spécifique. Les propriétés physico-chimiques de l'IC sont représentées dans le tableau II.2

Tableau **II.2 :** Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Caractéristique du colorant	**Bleu de méthylène**
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Bande d'adsorption λmax (nm)	664
Masse molaire (g/mole)	319 ,86
Type	Cationique

Symbole	BM
couleur	Bleu foncé
odeur	Inodore
Structure	

II-6 Etude paramétrique

L'étude paramétrique d'adsorption de l'indigo carmine et du bleu de méthylène sur les différents charbons préparés est effectué en batch. Elle consiste à optimiser les paramètres qui influent sur la capacité d'adsorption telle que le temps de contact, le pH du milieu, la concentration initiale du colorant, l'effet de la masse d'adsorbat, la vitesse d'agitation et la température du milieu. Les valeurs optimales de ces paramètres sont utilisées pour la détermination des isothermes d'adsorption de chaque charbon.

II-6-1 Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer l'évolution de la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps ainsi que le temps d'équilibre qui correspond à la saturation des sites de fixations sur nos charbons. Ce dernier est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués [78].

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et de l'indigo carmine sur la poudre de la coque de noix de sapindus et sur les différents charbons activés est effectuée en mode batch. Pour cela, 7,5 mg de chaque adsorbant est introduit dans un tube à essai et mis en suspension dans une solution de 15 ml de colorant (BM et IC) de concentration initiale C_0 = 20 mg/l et à pH libre. Les tubes à essai sont fermés puis soumis à une agitation mécanique d'une vitesse de 300tr/min à température ambiante. chaque tube est prélevé après un intervalle de temps variant de 0 à 180min. après décantation est filtration, la concentration du filtrat est déterminé par la spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différentes concentrations obtenues sont potées sur la courbe $q_{ads} = f(t)$.

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit [78] :

$$q_{ads} = \frac{(C0 - Ceq) * V}{m}$$

Où :

q_{ads} : La quantité adsorbée à l'instant « t » en (mg/g).

V : Le volume de la solution en (ml).

C_0 et C_{eq} : Sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant « t » du colorant en (mg/l).

m : La masse de l'adsorbant en (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbé par le rendement d'élimination des colorants :

$$R\% = \frac{C0-Ceq}{C0} *100$$

R : est le pourcentage de la quantité d'indigo carmine fixé.

II-6-2 Effet du pH

Le pH est un paramètre important qui affecte le processus d'adsorption. En effet la charge de surface des charbons peut être modifiée par le pH des solutions de BM et IC.

Pour étudier l'influence de pH sur la capacité d'adsorption de l'IC et de BM sur la coque de noix de sapindus brut et les charbons actifs obtenus, nous avons préparé différents échantillons à différents pH (allant de 2 à 12 pour le BM et de 2 à 10 pour l'IC), en utilisant 15 ml de solution IC et BM de concentration initiale 20 mg/l, et 7,5 mg d'adsorbant à une température ambiante et un temps de contact de 180 min pour chaque échantillon.

Le pH des solutions préparées est ajusté à la valeur souhaitée par l'ajout de quelques gouttes de HCL (0.1N) et de NaOH (0.1N).

II-6-3 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est définit comme un facteur important dans le procédé d'adsorption. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant et la détermination de la quantité maximale adsorbée.

Pour cette étude, on utilise 15 ml de solution d'IC de concentration initiale de 20 mg/l et 7,5 mg d'adsorbants à une température ambiante et à un temps de contact de 180 min. Les vitesses d'agitation utilisées sont comprises entre 200 et 800 tr/min.

II-6-4 Effet de la masse de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de l'IC et BM a pour objectif de déterminer la quantité d'adsorbant qui donne le maximum d'adsorption des colorants. Pour cela, nous varions la masse des charbons de 0.1g/l à 1g/l en maintenant les conditions opératoires précédentes.

II-6-5 Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption de l'IC et BM est étudié en utilisant les mêmes rapports solide-liquide de 7,5 mg d'adsorbant et 15 ml d'adsorbat et la même concentration initiale d'IC et BM de 20 mg/l. la vitesse d'agitation est fixée à 600 tr/min et la température est variée de 25°C à 65°C.

II-6-6 Effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'effet de la concentration initiale de l'adsorbant sur l'adsorption d'IC et BM a été effectuée en introduisant la quantité optimisée de chaque adsorbant dans 15 ml de solution à différents concentration (allant de 10 mg/l à 700 mg/l) à la température et au temps de contact optimum pour chaque charbon.

Les échantillons obtenus après filtration ont été analysés par spectrométrie UV-visible.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III

Résultat et Discussion

III-1 Résultats des analyses effectuées sur les matériaux élaborés :

III-1-1 Calcul du taux d'humidité et de cendre :

L'analyse du taux d'humidité et de cendre de nos charbons est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III-1 Résultats d'analyses d'humidité de nos charbons comparés à la littérature.

Charbons		**% Humidité**	**% Cendre**
Coque de noix de sapindus	Coque de sapindus Brute	2.99	9.32
	Calciné	1.62	8.32%
	Act H_3PO_4	1.35	7.14%
	Act KOH	1.76	7.55%
	Act $ZnCl_2$	1.91	8.74%
	Act K_2CO_3	2.06	7.183%
Coque du noyau de Balanites Aegyptaca		2.92	8.67%
Noyaux d'abricot brut [84]		4,01	7.14%
Noyaux de datte brut [85]		5,55	7.21%

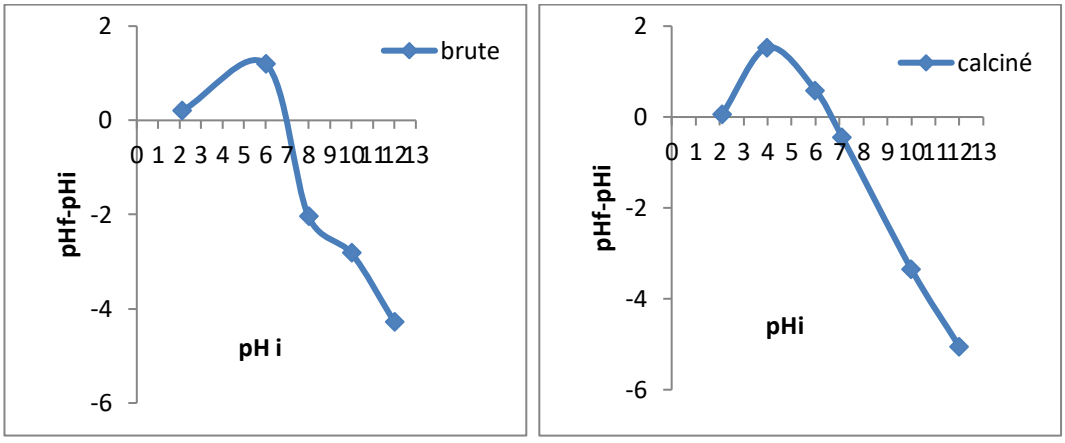
A partir des résultats du **tableau III-1,** on remarque que les charbons actifs préparés présentent un taux d'humidité inférieur à celui du matériau brut (2.99 %) ; cela est dû à l'effet de la calcination. On remarque que le charbon activé avec H_3PO_4 présente le taux d'humidité le plus bas qui est de 1.35%, suivie par la coque calcinée, (1.62%), le charbon activé avec KHO (1.76%), le charbon activé avec $ZnCl_2$ (1.91) puis

vient le charbon activé avec K_2CO_3. Ces teneurs en humidité sont aussi inférieures à celles de quelques noyaux et coque trouvées en littérature. Cette faible teneur en humidité confère aux charbons la caractéristique d'avoir plus de sites actifs disponibles à l'adsorption.

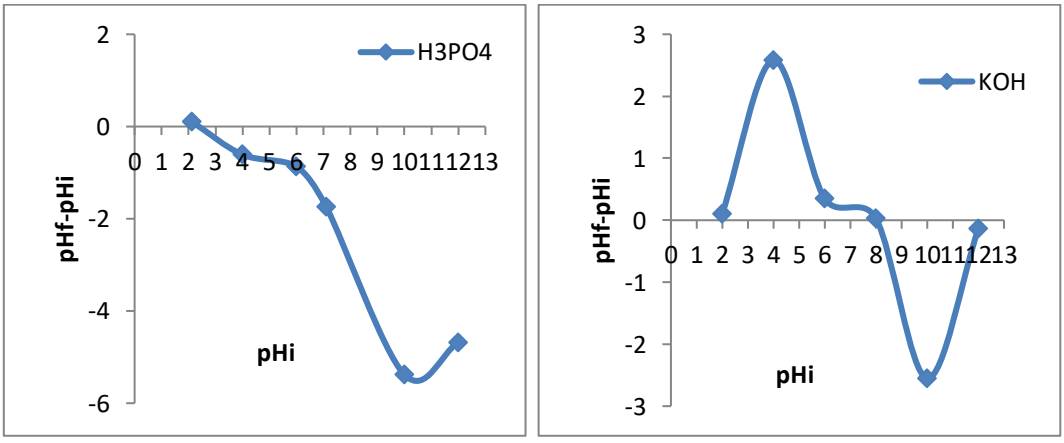
Pour la teneur en cendre, nos résultats corroborent les résultats publiés en littérature. Les taux de cendres de la coque calcinée et des charbons activés sont inférieurs à celui du matériau brut. En effet, ces derniers représentent une faible teneur en matière minérale, et un faible taux de cendre indique un bon adsorbant.

III-1-2 Détermination du pH Isoélectrique (pH_{PZC})

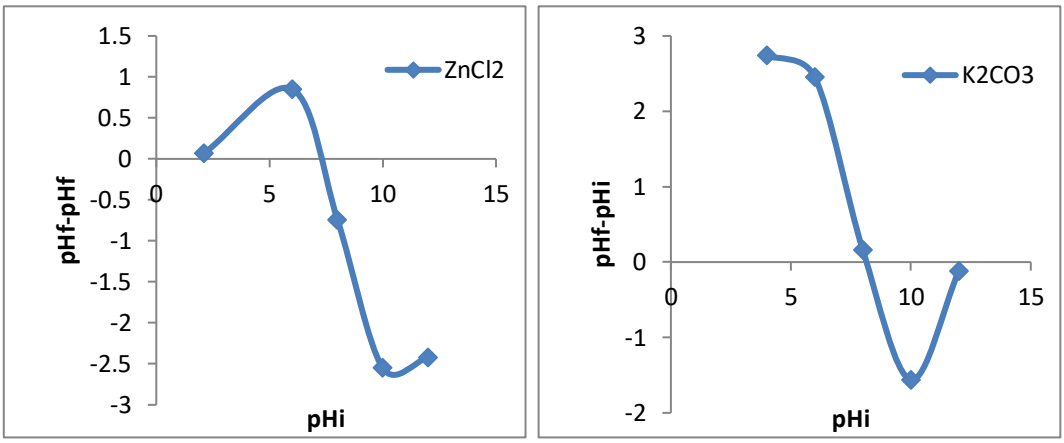
Les résultats de la mesure du pH Isoélectrique (pH_{PZC}) des différents charbons sont présentés sur la figure III-1.



(a) (b)



(c) (d)



(e) (f)

Figure III-1 : Les points isoélectriques des charbons

(a) : coque de sapindus brute (b) : calciné (c) : act H_3PO_4

(d): act KOH (e) : act $ZnCl_2$ (f) : act K_2CO_3

Les valeurs des pH des points de charges nuls de nos échantillons correspondent aux points d'intersection entre les courbes obtenues et l'axe des abscisses correspondants. Ces dernières sont représentées dans le tableau III-2.

Tableau III-2 Résultats de l'analyse du pH_{PZC}

Echantillons	**Brut**	**Calciné**	**Act H_3PO_4**	**Act KOH**	**Act $ZnCl_2$**	**Act K_2CO_3**
PH_{PZC}	7	6.7	2.3	8	7.3	8.2

Les pH_{pzc} de la coque de noix de sapindus brut et du charbon activé au $ZnCl_2$ sont neutres. Par contre le pHpzc du charbon activé avec H_3PO_4 est très acide (pH=2.3), cette diminution de pH_{pzc} est dû au traitement acide subit par le matériau brut.

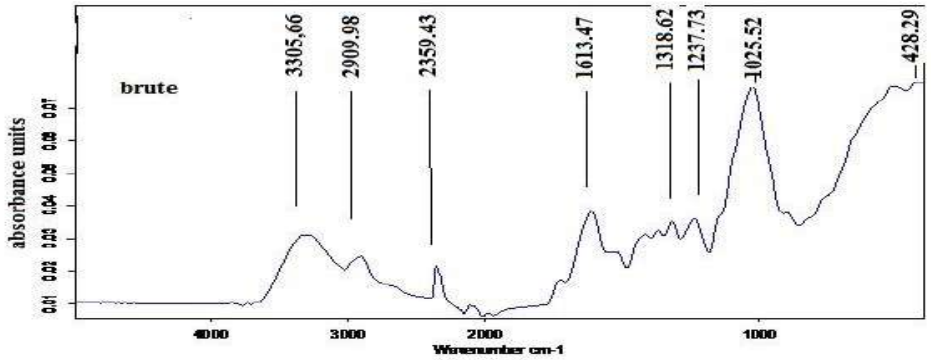
Contrairement, le matériau a pris un caractère basique après traitement avec KOH et K_2CO_3 atteignant des pH de point de charges nuls égales à 8 et 8.2.

Le traitement thermique à aussi favorisé le caractère légèrement acide du charbon calciné avec un pH_{pzc} de 6.7.

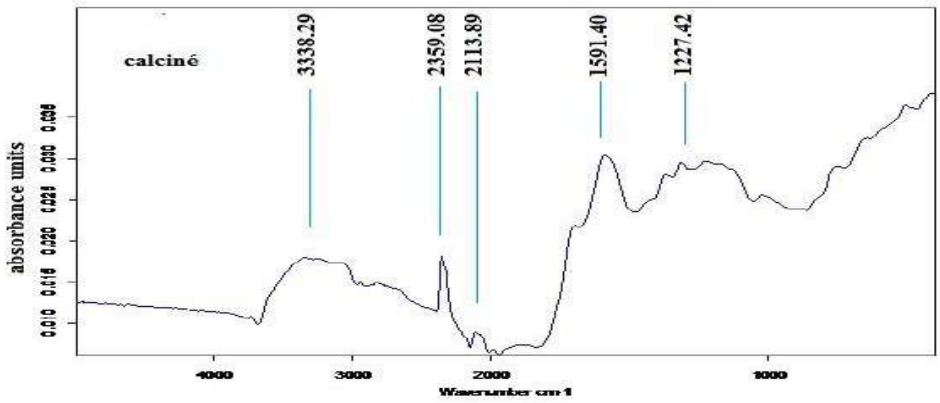
III-2 Résultats de la caractérisation des matériaux élaborés

III-2-1 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

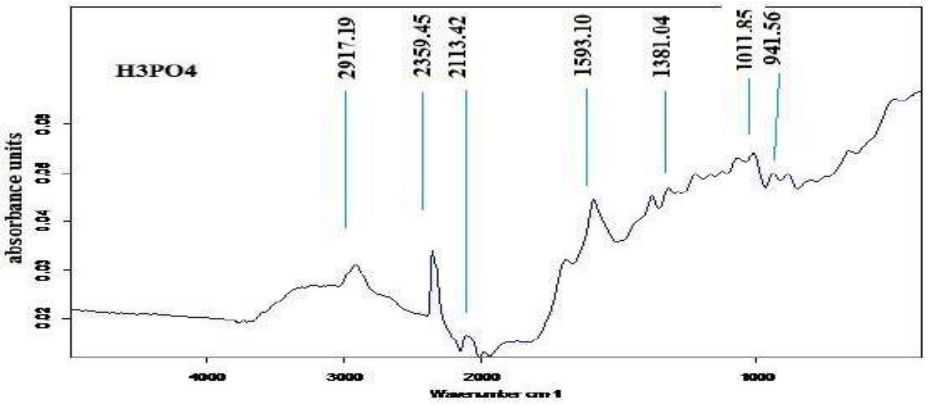
Les spectres infrarouges de nos charbons sont reportés sur la figure III-2.



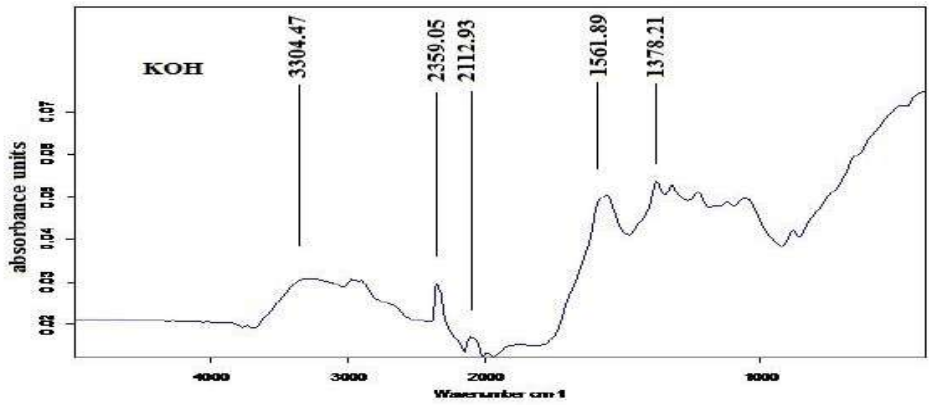
(a)



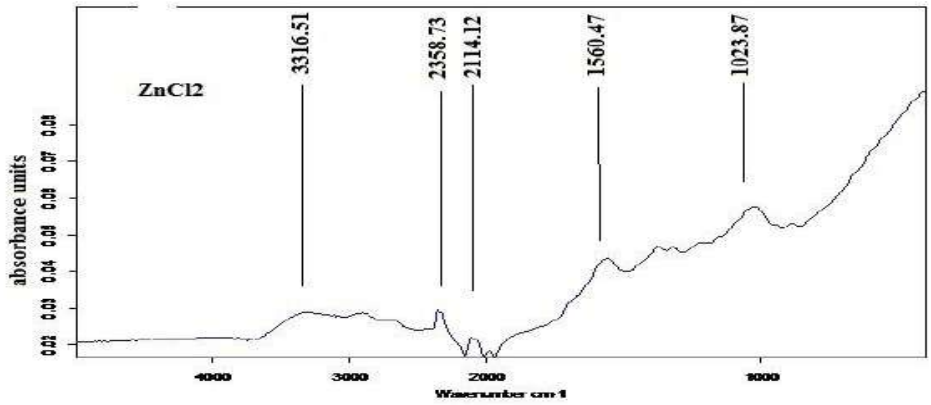
(b)


H3PO4
2917.19
2359.45
2113.42
1593.10
1381.04
1011.85
941.56
absorbance units
Wavenumber cm-1

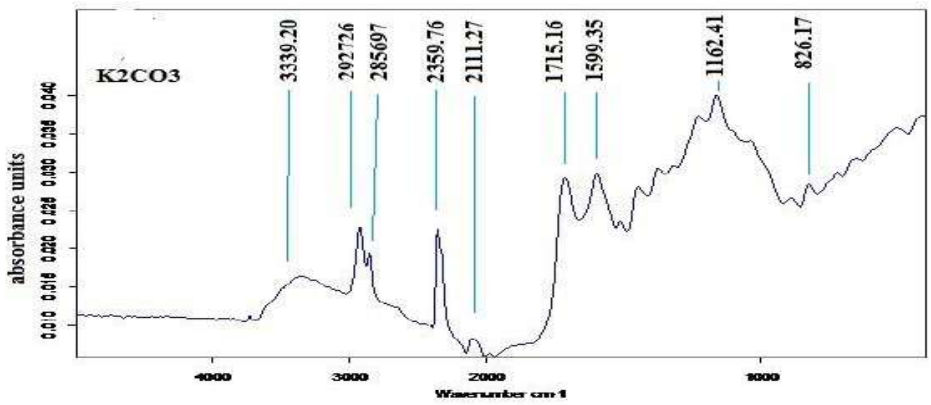
(c)


KOH
3304.47
2359.05
2112.93
1561.89
1378.21
absorbance units
Wavenumber cm-1

(d)


ZnCl2
3316.51
2358.73
2114.12
1560.47
1023.87
absorbance units
Wavenumber cm-1

(e)



(f)

Figure III-2 : Spectres infra rouge des charbons (a) : brute, (b) : calciné, (c) : act H_3PO_4 (d) : act KOH (e) : act $ZnCl_2$ (f) : act K_2CO_3.

Les spectres d'analyse par infra rouges des différents charbons préparés sont représentés sur la figure III-3. Les bandes les plus intenses sont reportées dans le tableau III.3

Les résultats de l'analyse spectroscopique montrent que les liaisons chimiques associées aux spectres du matériau brut et des charbons activés sont globalement similaires. En effet, tous nos matériaux présentent des bandes principales observées entre 3305.86 cm^{-1} et 3339.20 cm^{-1}, correspondant à la vibration d'élongation O-H. La fonction hydroxyle est présente dans la structure de la cellulose, pectine et lignine qui composent les déchets lignocellulosiques; des acides carboxyliques, phénols ou alcools ainsi que de l'eau adsorbée.

On observe aussi la présence des fonctions C-H des aldéhydes ainsi que la liaison C-O des esters, des acides carboxyliques et des composés aromatiques contenus dans les hémicelluloses.

En examinant les spectres des charbons activés, nous remarquons l'apparition de bandes d'adsorption situées entre 1560cm^{-1} et 1599cm^{-1} et qui ne sont pas présentes dans le spectre du matériau brut. Ces bandes correspondent aux vibrations des fonctions amines, amides et nitrates. Nous constatons aussi la diminution de l'intensité de la bande relative à la fonction hydroxyle. Cette diminution peut être due à la réaction de déshydratation causée par l'activation chimique.

Notons que ces groupements fonctionnels sont responsables des forces d'attraction entre la surface chargée de l'adsorbant et les charges de l'adsorbat. **[86]**.

Tableau III-3: Indexation des bandes d'adsorption des charbons selon la table internationale :

charbons	**Nombre d'onde (cm^{-1})**	**Liaison**	**Groupement**
Brut	3305.66 – 2909.98 – 2359.43 1613.47 – 1318.82 – 1237.73 1025.56 – 428.29	O-H C-O C-H C=O	Hydroxyle Acide carboxylique Aldéhyde Composés aromatiques
Calciné	3338.29 – 2359.08 – 2113.89 1591.40 – 1227.42	O-H C-H C-O N-H	Hydroxyle Acide carboxylique Composés aromatiques Amides
Activé avec H_3PO_4	2717.19 – 2359.45 – 2113.42 1593.10 – 1381.04 – 1011.85 941.56	C-H C-O N-H O-H	CHO (aldéhyde aliphatique) Composés aromatiques Amide Hydroxyle
Activé avec KOH	3304.47 – 2359.05 – 2112.93 1561.89 – 1378.21	O-H C-H C-NO	Hydroxyle Composés aromatiques Nitrate
Activé avec $ZnCl_2$	3316.5 – 2358.73 – 2114.12 1560.47 – 1023.87	O-H C-O N-H	Hydroxyle Acide carboxylique Amines
Activé avec K_2CO_3	3339.20 – 2927.26 – 2856.97 2359.76 – 2111.27 – 1715.16 1599.35 – 1162.41 – 826.17	O-H C=O C-H =C-H C-NO	Hydroxyle Acide carboxylique Aldéhydes aliphatiques Composés aromatiques Nitrate

III-2-2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X de nos charbons sont représentés sur les figures suivantes :

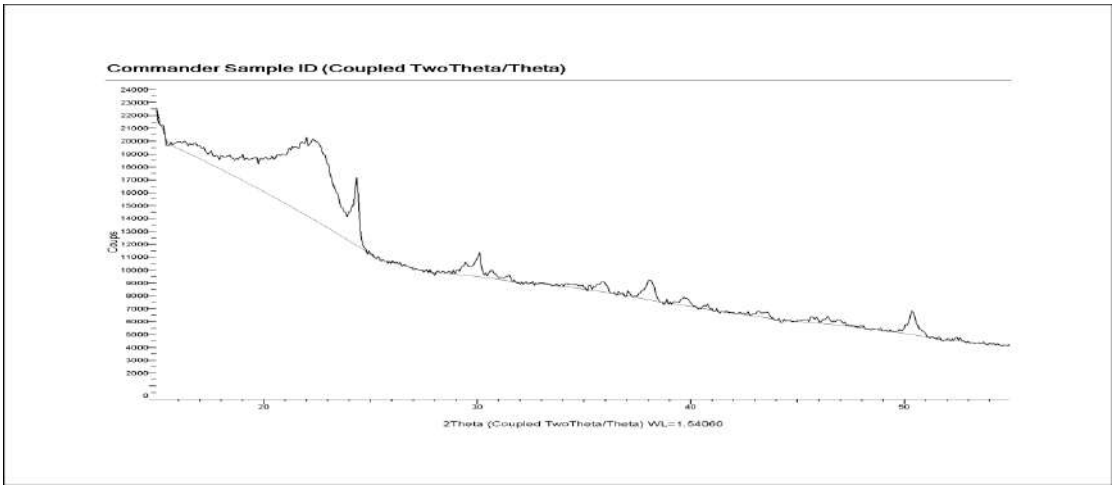


Figure III-3 : Diagramme de diffraction des rayons X de la coque de noix de sapindus brut.

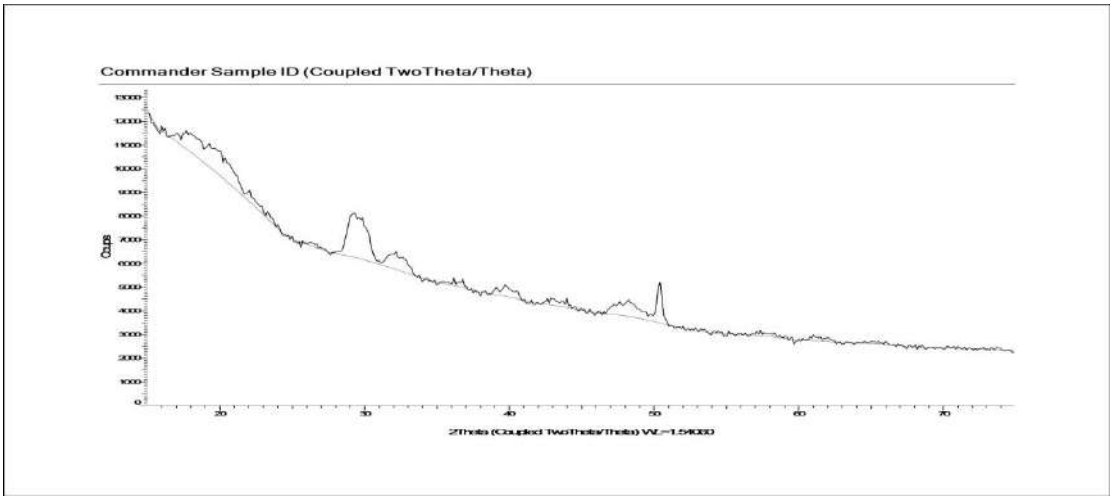


Figure III-4 : Diagramme de diffraction des rayons X du charbon calciné.

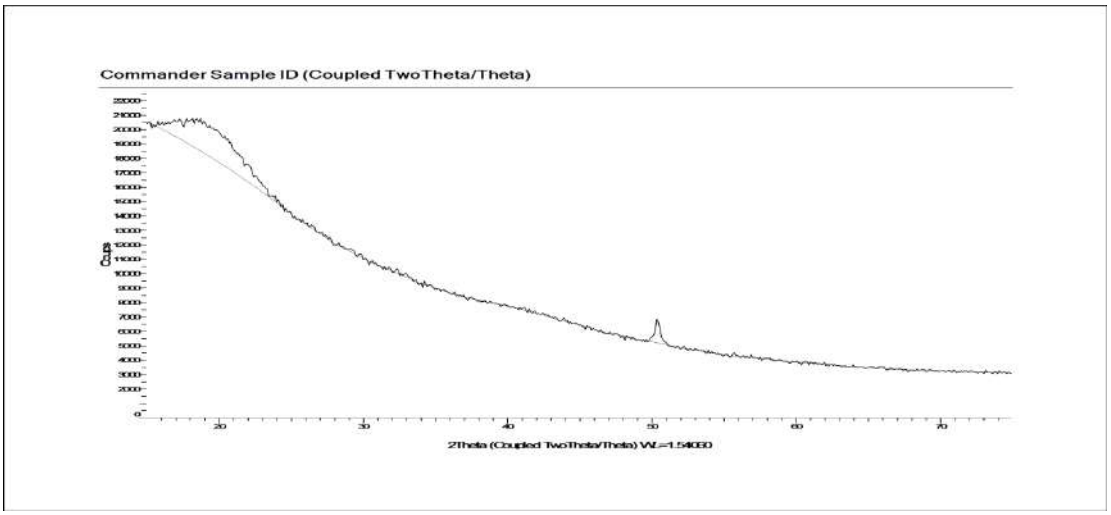


Figure III-5 : Diagramme de diffraction des rayons X du charbon Act H_3PO_4.

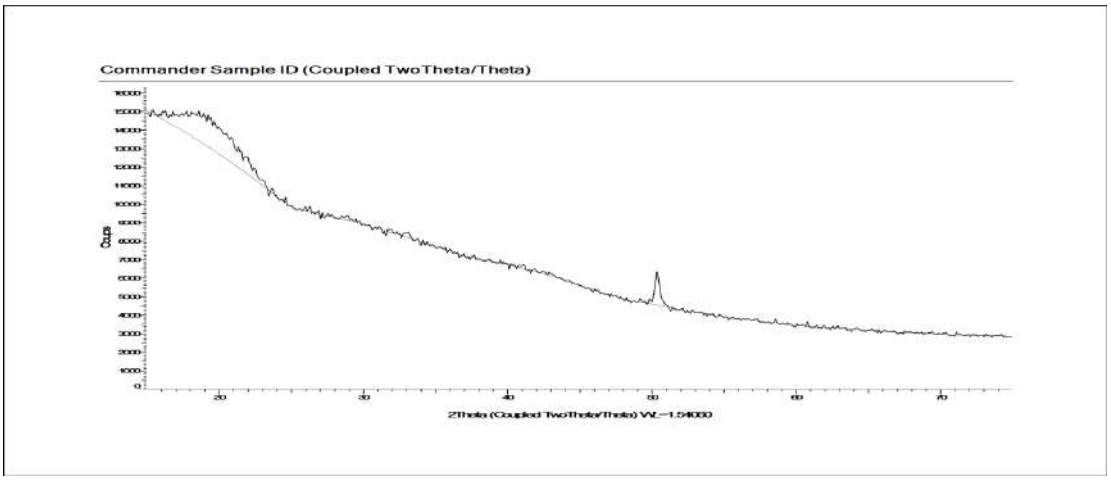


Figure III-6 : Diagramme de diffraction des rayons X du charbon act KOH.

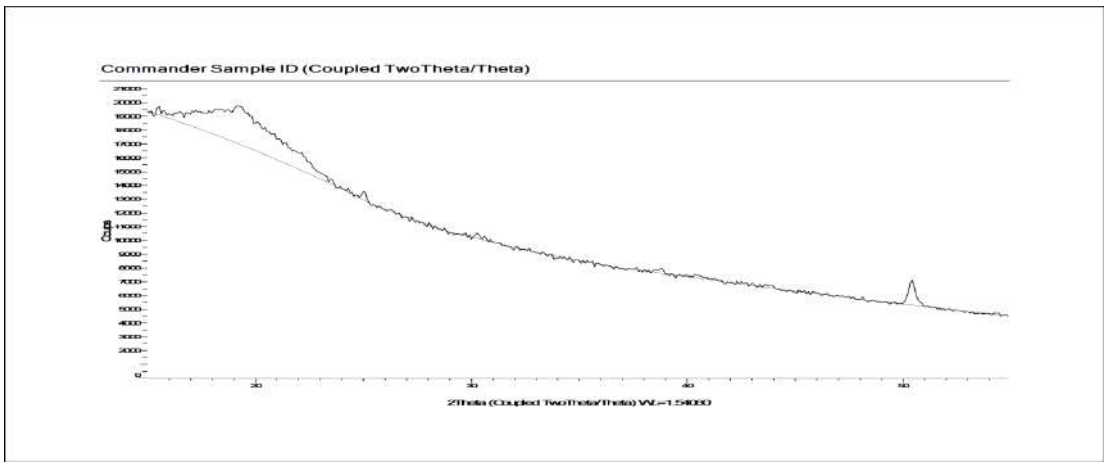


Figure III-7 : Diagramme de diffraction des rayons X du charbon act $ZnCl_2$.

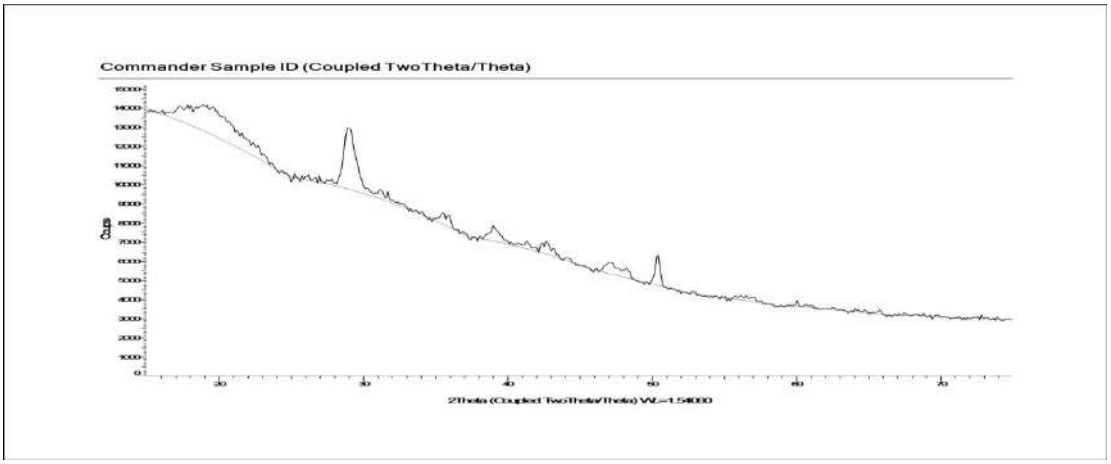


Figure III-8 : Diagramme de diffraction des rayons X du charbon act K_2CO_3.

La figure III-3 montre que le diffractogramme du matériau brut présente des pics et des signaux larges caractéristiques des matériaux semi-cristallins.

Nous observons des pics entre 16 et 50°. Ces derniers sont caractéristiques de la structure cristalline de la poudre de coque de sapindus. Nous remarquons aussi un pic principal à 22° qui est attribué à la présence de la cellulose native.

En analysant les figures III-4 et III-8, nous remarquons que le charbon calciné et le charbon activé avec K_2CO_3, présente un pic principal à 29°. Ce déplacement de pic de 22 à 29° montre que le processus de calcination a été bien réalisé.

Les diagrammes de diffraction des charbons activés au H3PO4, KOH et ZnCl2 montrent presque la même allure et présentent une structure peu cristalline avec les mêmes pics de diffraction à 20 et 50 ° qui sont attribués respectivement à la présence du carbone / graphite et l'hémicellulose déshydratée **[87]**.

III-2-3 Analyse texturale par microscopie électronique à balayage MEB

L'analyse par microscopie électronique à balayage permet d'avoir plus de détails sur la morphologie de nos charbons. Les images de microscopie électronique à balayage de la surface externe de la coque de noix de sapindus brut et du charbon activé avec H_3PO_4 sont présentées sur les figures III-9 et III-10 avec différents grossissements.

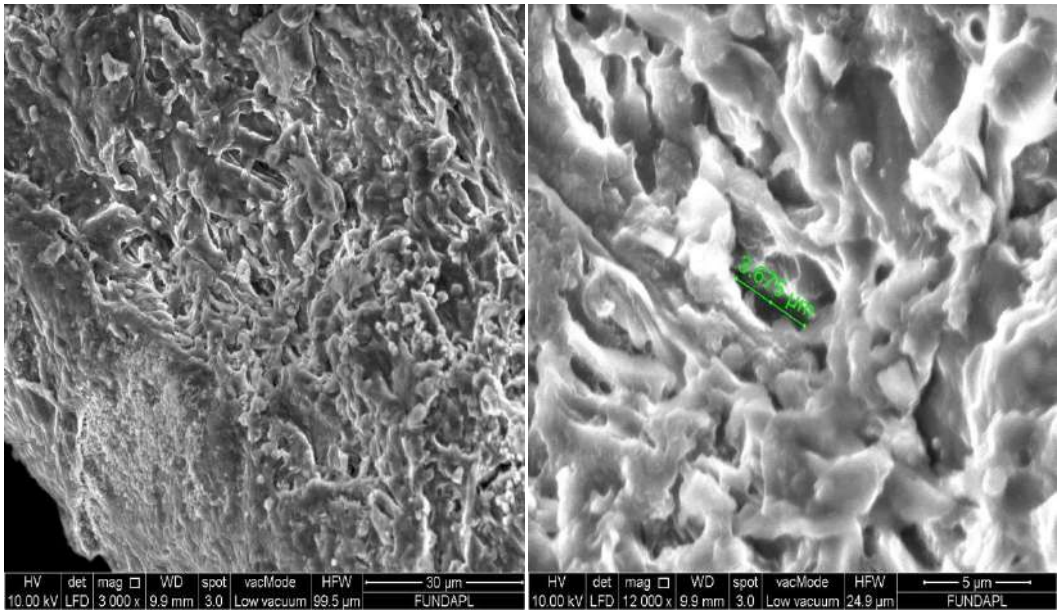


Figure III-9 : micrographie de la coque de noix de sapindus brute.

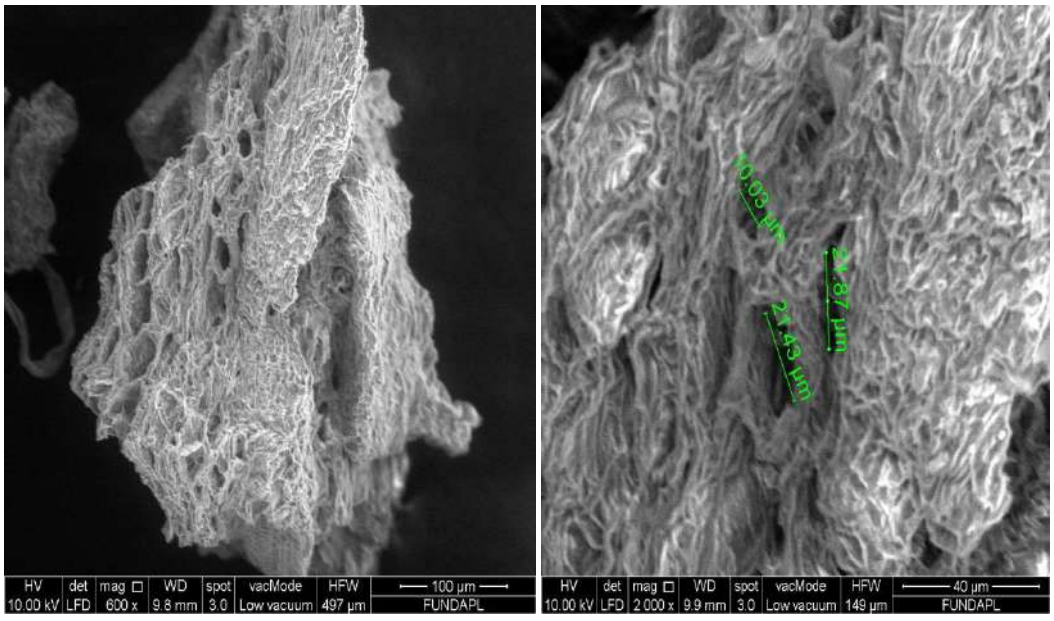


Figure III-10 : micrographie du charbon activé avec H_3PO_4

Les images obtenues par microscope électronique à balayage (figures III- 9 et III-10) montrent clairement que nos charbons présentent une structure irrégulière, poreuse et hétérogène sur toute la surface. Les grossissements plus importants permettent de distinguer des pores et des cavités de différentes tailles.

Cette structure de nos bioadsorbant permet la diffusion de l'adsorbat à travers les pores et ainsi, la bonne diffusion de l'adsorbat.

Cependant, les pores identifiés sont des macropores vu que les grossissements effectués ne permettent pas d'identifier les micropores dont le diamètre est inférieur à 20 Å ainsi que les mésopores dont le diamètre est compris entre 20 Å est 500 Å.

L'image au microscope électronique à balayage du charbon activé avec H_3PO_4 (figure III-10) permet de voir l'effet de l'activation chimique à l'acide phosphorique sur la porosité du matériau. En effet, on remarque la présence de cavités de largeurs plus importantes que celles du matériau brut. Ces dernières résultent de la réaction de l'agent activant sur la surface du matériau. En revanche, il faut noter que les clichés obtenus montrent seulement les cavités de la surface et les ouvertures externes des macropores.

III-2-4 La thermogravimétrie ATG/DTG :

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la coque de noix de sapindus sont représentés par la figure III-11.

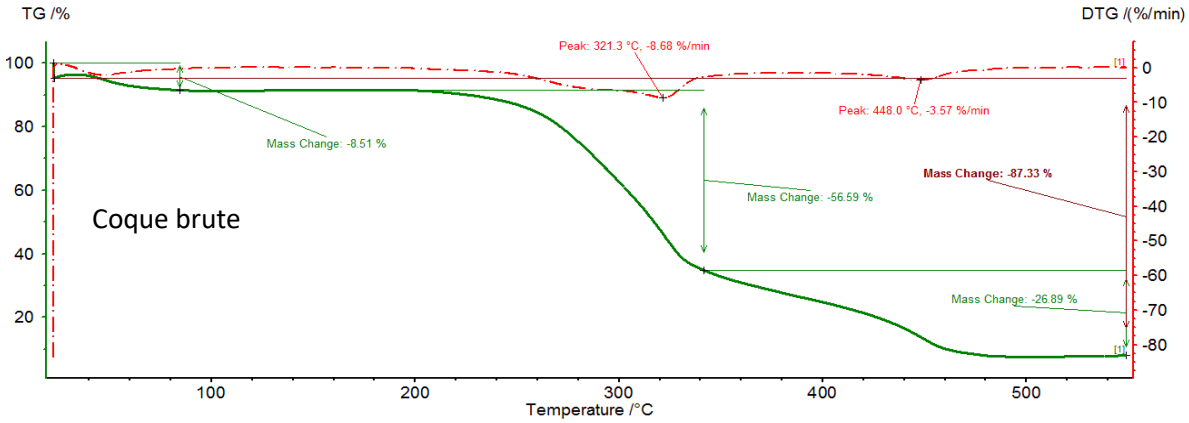


Fig III-11: : Analyse thermique (ATG) et (DTG) sous air pour la coque de noix de sapindus.

Le thermogramme de la pyrolyse de la coque de noix de sapindus montre que la pyrolyse se fait en trois étapes. La première est une perte de masse de 8.51% qui correspond sur la courbe DTG à un petit pic endothermique vers les 100°C dû à la perte de molécules d'eau physisorbées.

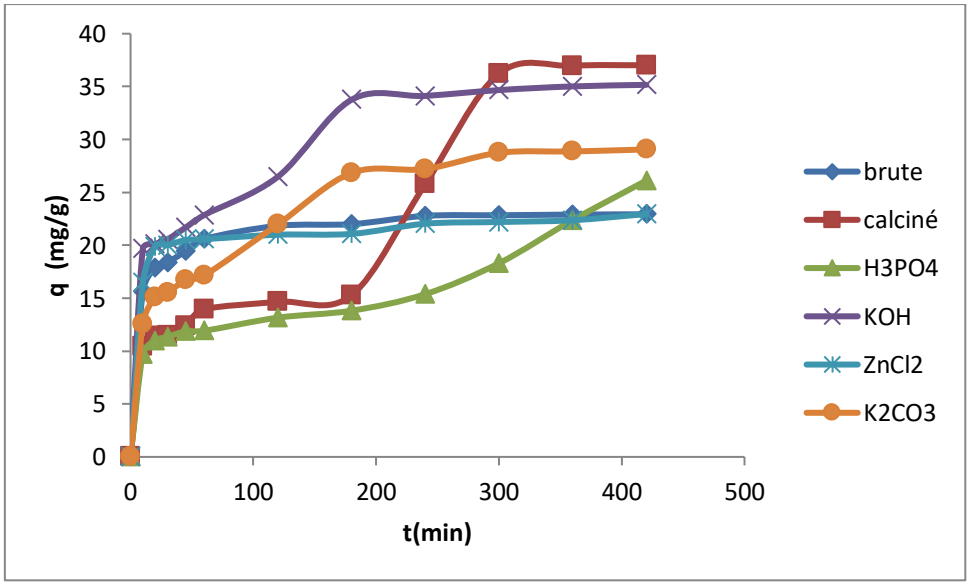
La deuxième perte de masse est de 56.59%, correspondant à un pic endothermique à 321.3°C, cette perte peut être attribuée à la carbonisation de la cellulose. En effet, la carbonisation de la cellulose se fait à partir d'une température de 280°C induisant un dégagement des gaz CO et CO_2 et entrainant ainsi des combustibles liquides aqueux et des goudrons qui sont en grande partie le formaldéhyde et l'hydroxyacétaldéhyde [88].
La dernière perte de masse et causée par la dégradation de la lignine. Elle commence à 448°C et continue au delà des 500°. Au cours de cette dégradation, il y a une rupture des liaisons éthers et des liaisons C-C qui ont une faible énergie. Cette rupture conduit à un grand nombre de radicaux qui se combinent pour donner des produits polyaromatiques de plus en plus condensés donnant ainsi du charbon [89]

III-3 Application de l'adsorption

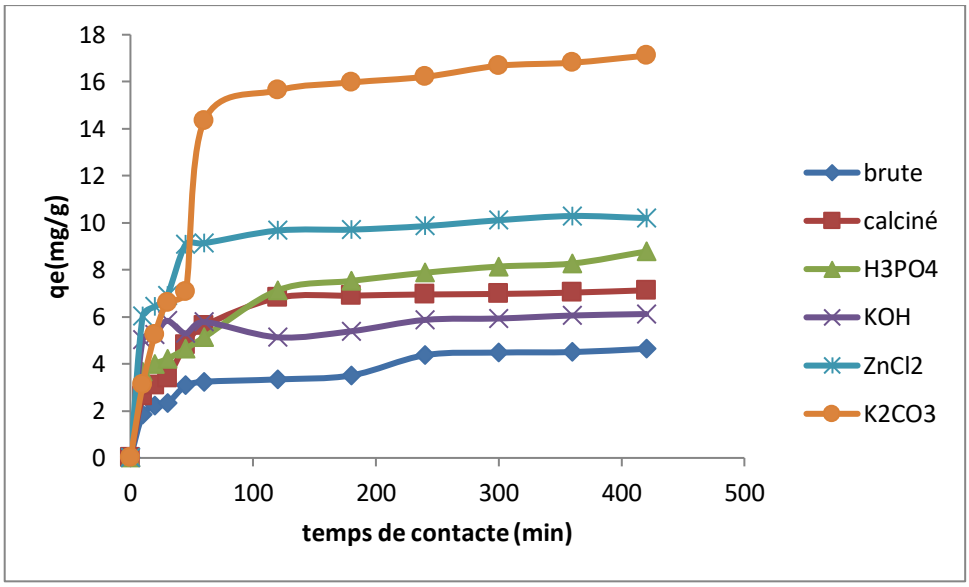
III-3-1 Etude de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption

III-3-1-1 Effet du temps de contact (étude cinétique)

Pour comparer les différents adsorbants, on a représenté sur la Figure III-10 les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption de l'indigo carmin et du bleu de méthylène sur les échantillons : coque brute, calciné, Act H_3PO_4, Act KOH, Act ZnCl2 et Act K_2CO_3.



(a)



(b)

Figure III-11 : Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption de (a) BM ; (b) IC

Dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène, nous remarquons d'après le graphe que le charbon activé avec $ZnCl_2$ et le matériau brut présentent des cinétiques d'adsorption plus rapide que les autres charbons. L'équilibre d'adsorption est atteint respectivement après 30 et 60 min, et la quantité de BM adsorbée est proche de 23mg/g. Pour les charbons calcinés et activés avec H_3PO_4 la cinétique d'adsorption est relativement lente et les quantités adsorbées sont plus importantes. En effet l'équilibre est atteint après 300 min et les quantités adsorbées sont respectivement de 37 et 26mg/g.

Dans le cas de l'adsorption de l'indigo carmin, nous remarquons que pour les charbons activés par KOH et $ZnCl_2$ la vitesse de réaction est importante les 20 et 40 premières minutes, avant de diminuer et tendre vers la saturation des pores.
Les charbons activé par H_3PO_4 et calciné présentent une cinétique lente et qui n'évolue presque plus après 180 et 120 min.

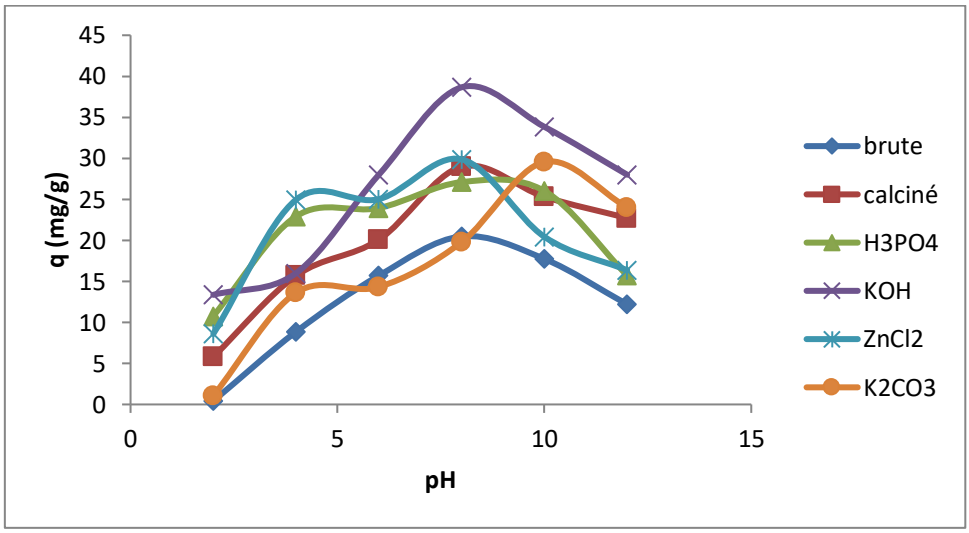
De ces résultats, nous concluons que le processus d'adsorption se fait en 2 étapes. Durant la première étape, le processus d'adsorption est accéléré au début de la

réaction et la quantité de colorant adsorbée augmente rapidement. Ceci peut être expliqué par une disponibilité importante des pores inoccupés.

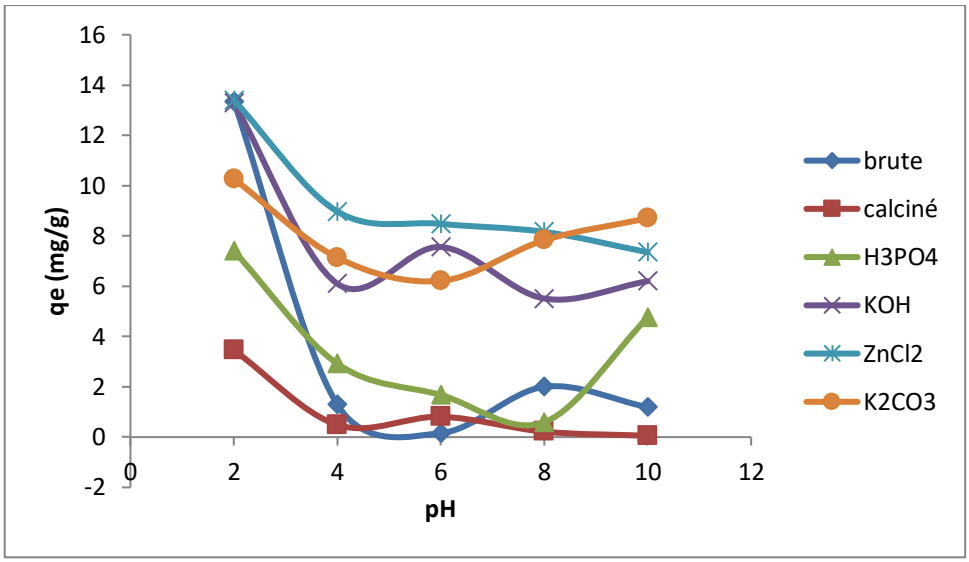
Lors de la deuxième étape le phénomène de rétention n'est plus significatif car il faut noter qu'avec l'augmentation du temps de contact, la disponibilité des pores inoccupés diminue de plus en plus et le phénomène d'adsorption diminue jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, et qui se traduit par une occupation de tous les pores.

III-3-1-2 Effet du pH

Les résultats sont représentés sur la figure III-12.



(a)



(b)

Figure III-12 : Influence du pH sur le rendement d'adsorption de (a) BM ; (b) IC

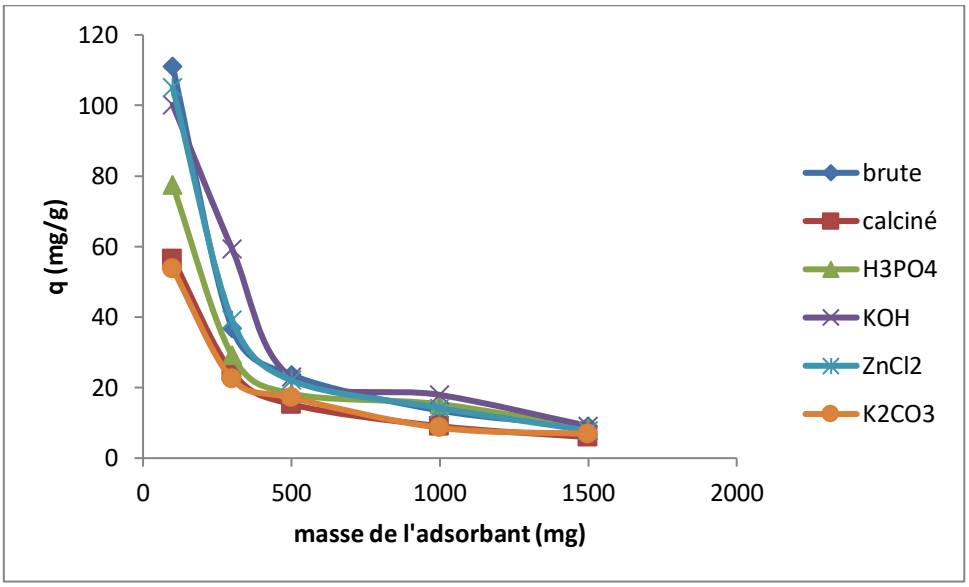
D'après la **figure III-12,** nous constatons que la capacité d'adsorption du BM et de l'IC ne varie pas dans le même sens. Effectivement, nous remarquons que les pH basiques favorisent l'adsorption du BM contrairement à l'adsorption de l'IC qui est favorisée par les pH acides. En effet, pour tous les matériaux étudiés, les quantités d'adsorption sont minimales au pH=2 puis elles augmentent lorsque le pH de la solution de BM augmente, pour atteindre des maximales aux pH=8 et pH=10.

Cela peut être expliqué par le fait qu'à des valeurs de pH acide (pH inferieur au pH_{pzc} ,voir tableau III-2) la surface des adsorbants serait entourée par des ions H^+ ce qui diminuerait l'interaction des ions cationiques de BM avec les sites des adsorbants sous l'effet des forces répulsives, et lorsque le pH est supérieur au pH_{pzc} , la surface de nos adsorbant devient négative, d'où une meilleure interaction électrostatique avec les ions cationiques de BM et donc une meilleur adsorption.

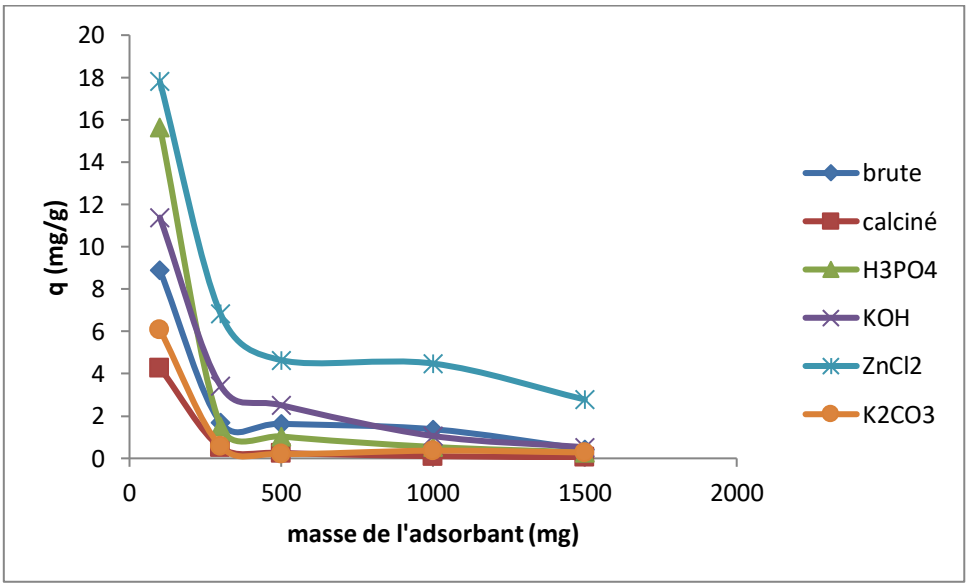
Contrairement au BM, l'adsorption de l'IC diminue lorsque le pH de la solution augmente pour tous nos adsorbants. Les quantités adsorbées sont maximales au pH=2 et atteignent un minimum au pH=10. Cela est dû au fait qu'au pH acide ($pH< pH_{pzc}$) la surface de nos adsorbant est chargée positivement, ce qui provoque de forte attractions électrostatiques avec les charges négative de l'IC.

III-3-1-3 Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du colorant IC et BM est représenté sur la figue III-13 :



(a)



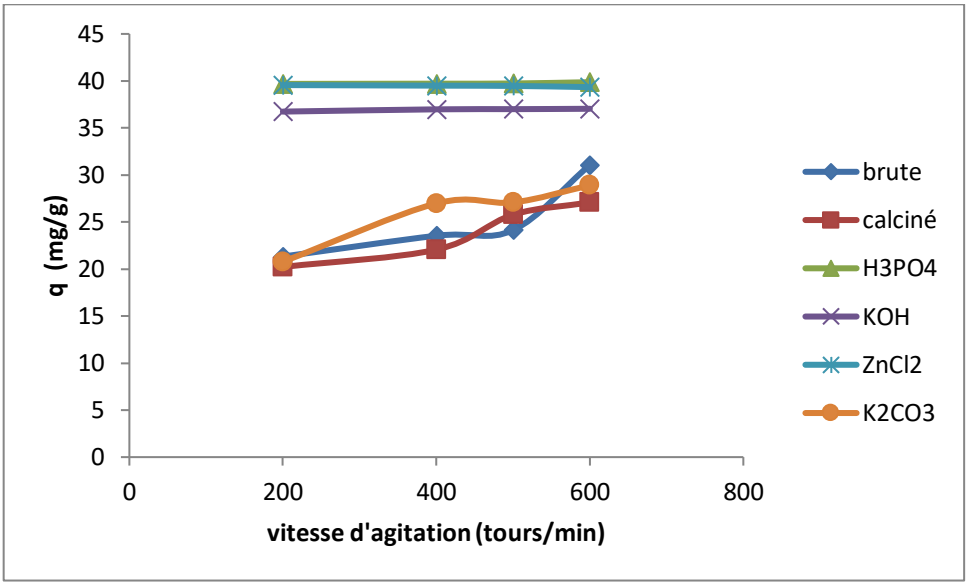
(b)

Figure III-13 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de (a) BM ; (b) IC

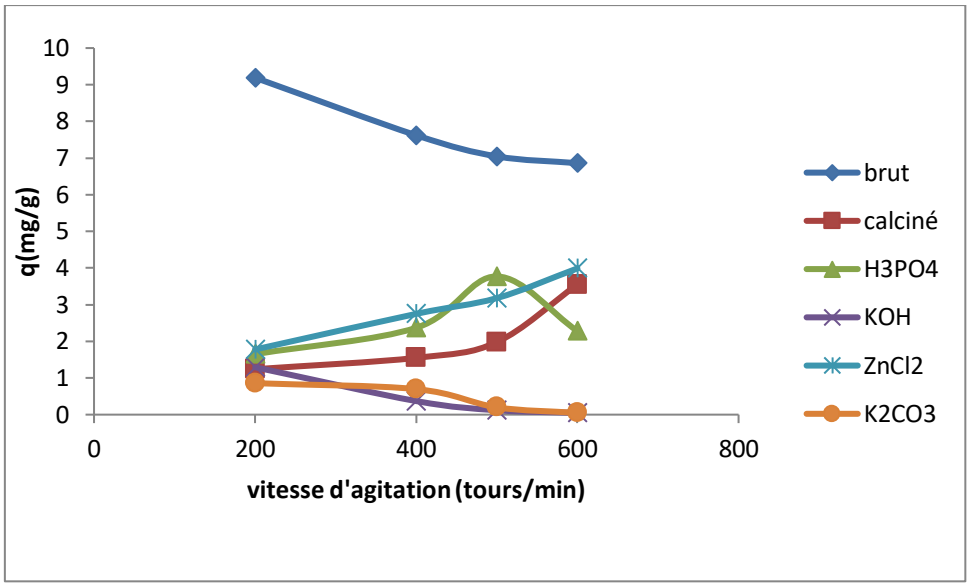
La figure III-13 montre que pour tous les adsorbants, les capacités d'adsorption de l'IC et du BM présentent des maximums pour la masse d'adsorbants optimale de 100mg/g, puis diminuent lorsque la masse de l'adsorbant augmente et se stabilise. Ceci est expliqué par l'augmentation des sites d'adsorption et donc de la non-saturation de ces sites **[90]**

III-3-1-**4-Effet de la vitesse d'agitation :**

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de colorant IC et du BM est représenté sur la figure III-14 :



(a)



(b)

Figure III-14 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de (a) BM ; (b) IC

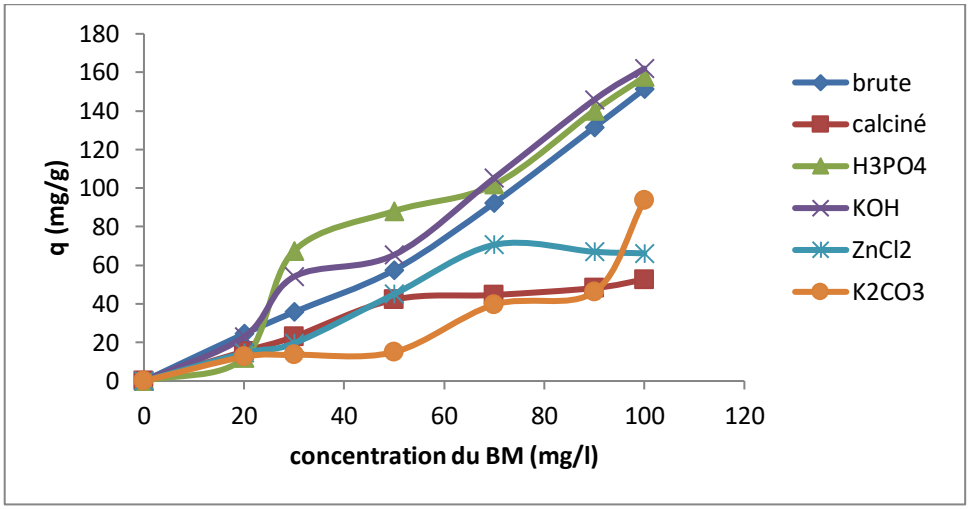
La figure III-14 montre que pour l'adsorption du BM, l'augmentation de la vitesse d'agitation augmente la capacité d'adsorption pour les charbons calcinés, Act K_2CO_3 et la coque de sapindus brut, atteignant un maximum pour une vitesse d'agitation de 600tr/min. l'adsorption du BM sur les charbons Act H_3PO_4, Act $ZnCl_2$ et Act KOH reste constante et présente la capacité d'adsorption la plus élevée (q_{eq}=40mg/g).

Dans le cas de l'adsorption de l'IC, nous constatons que la capacité d'adsorption du charbon calciné et du charbon Act $ZnCl_2$ augmente lorsque nous augmentons la vitesse d'agitation pour atteindre un maximum à 600tr/min, par contre pour le charbon Act H_3PO_4, nous constatons que les vitesses supérieures à 500tr/min provoquent un phénomène de désorption.

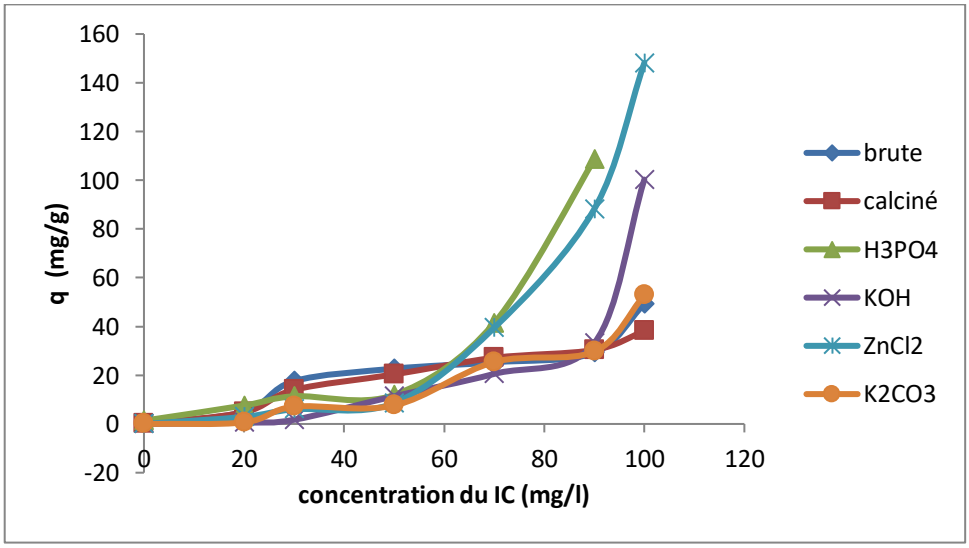
Nous remarquons aussi qu'au-delà de 200tr/min, la capacité d'adsorption des charbons Act KOH, Act K_2CO_3 et la coque de sapindus brut, diminue. Cela s'explique par le fait que les fortes vitesses d'agitation brisent les forces d'adsorption et empêchent la bonne diffusion de l'IC dans les charbons.

III-3-1-5 Effet de la concentration initiale des colorants

L'effet de la concentration initiale des colorants sur l'adsorption est représenté sur la figure III-15 :



(a)



(b)

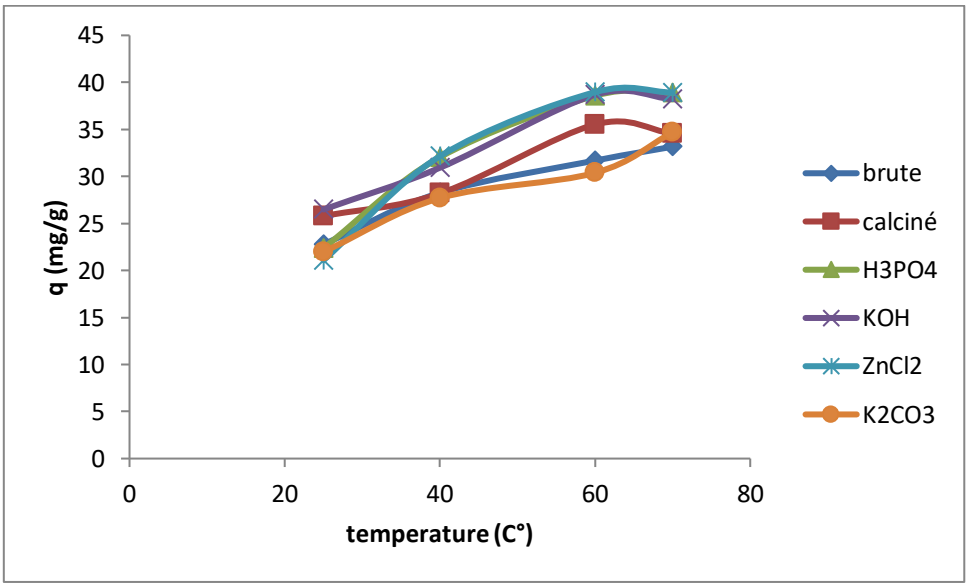
Figure III-15 : Influence de la concentration initiale du (a) BM ; (b) IC sur l'adsorption.

La figure III-15 montre que pour tous les charbons, la capacité d'adsorption à l'équilibre de l'IC augmente lorsque la concentration initiale augmente. Les charbons Act H_3PO_4, Act $ZnCl_2$, Act KOH présentent les capacités les plus importantes à la concentration initiale de 100mg/l. cette augmentation peut aller au-delà de 100mg/l jusqu'à atteindre l'équilibre, et cela à cause de la disponibilité des sites d'adsorptions.

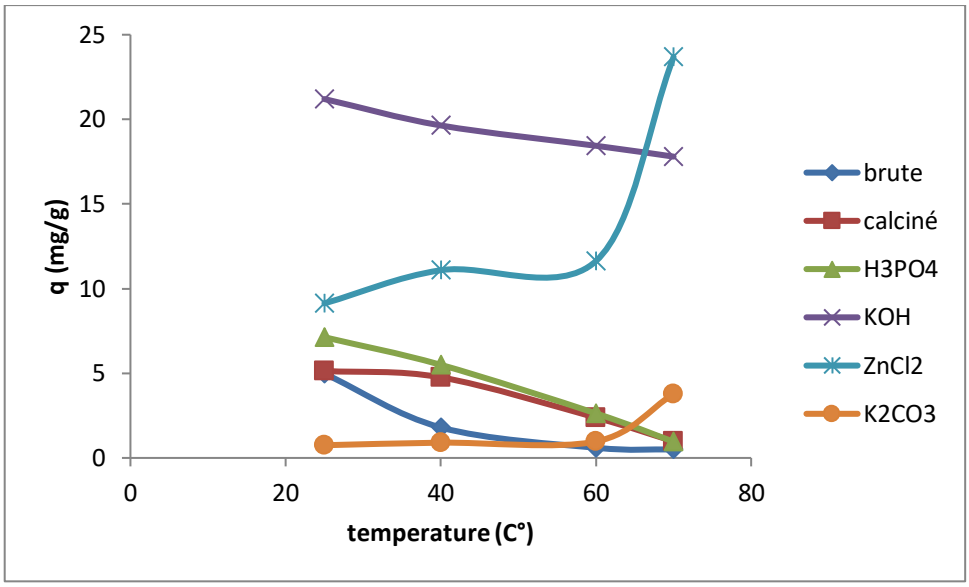
La capacité d'adsorption à l'équilibre de BM augmente lorsque la concentration initiale augmente pour tous les charbons. Elle se stabilise à une concentration de 50mg/l pour le charbon calciné et 70mg/l pour le charbon Act $ZnCl_2$.cet équilibre se traduit par une occupation de tous les sites d'adsorption.

III-3--6 Effet de la température :

L'effet de la température de la solution sur l'adsorption des colorants IC et BM est représenté sur la figure III-16 :



(a)



(b)

Figure III-16 : Influence de la température du milieu sur l'adsorption de (a) BM ; (b) IC

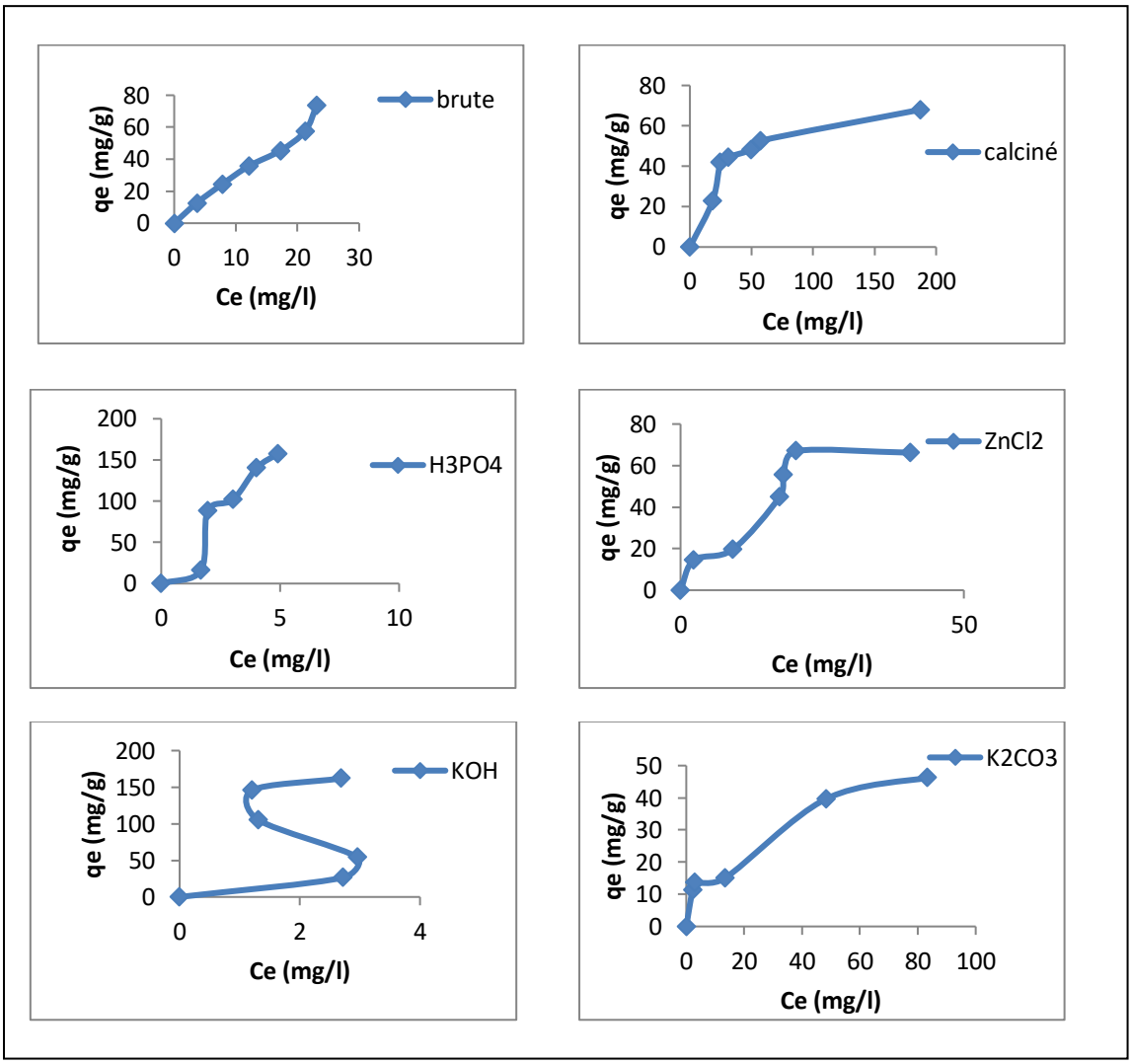
La figure III-16 indique que l'adsorption du BM est favorisée par l'augmentation de la température sur tous nos charbons à l'exception du charbon calciné qui présente une diminution de l'adsorption au-delà de 60° Celsius. Cette diminution peut être expliquée par le fait que les températures supérieures à 60°C déstabilisent les forces d'attraction physiques mises en jeu.

Pour l'adsorption de l'IC, on remarque que la capacité d'adsorption diminue lorsque la température augmente pour les charbons Act KOH, Act H_3PO_4, calciné et la coque de sapindus brut. Ces résultats montrent que la réaction d'adsorption peut être exothermique et que l'augmentation de la température induit l'élévation de la mobilité des particules de colorant en solution et la diminution des forces d'attraction ou de diffusion de colorant sur la surface active des charbons.

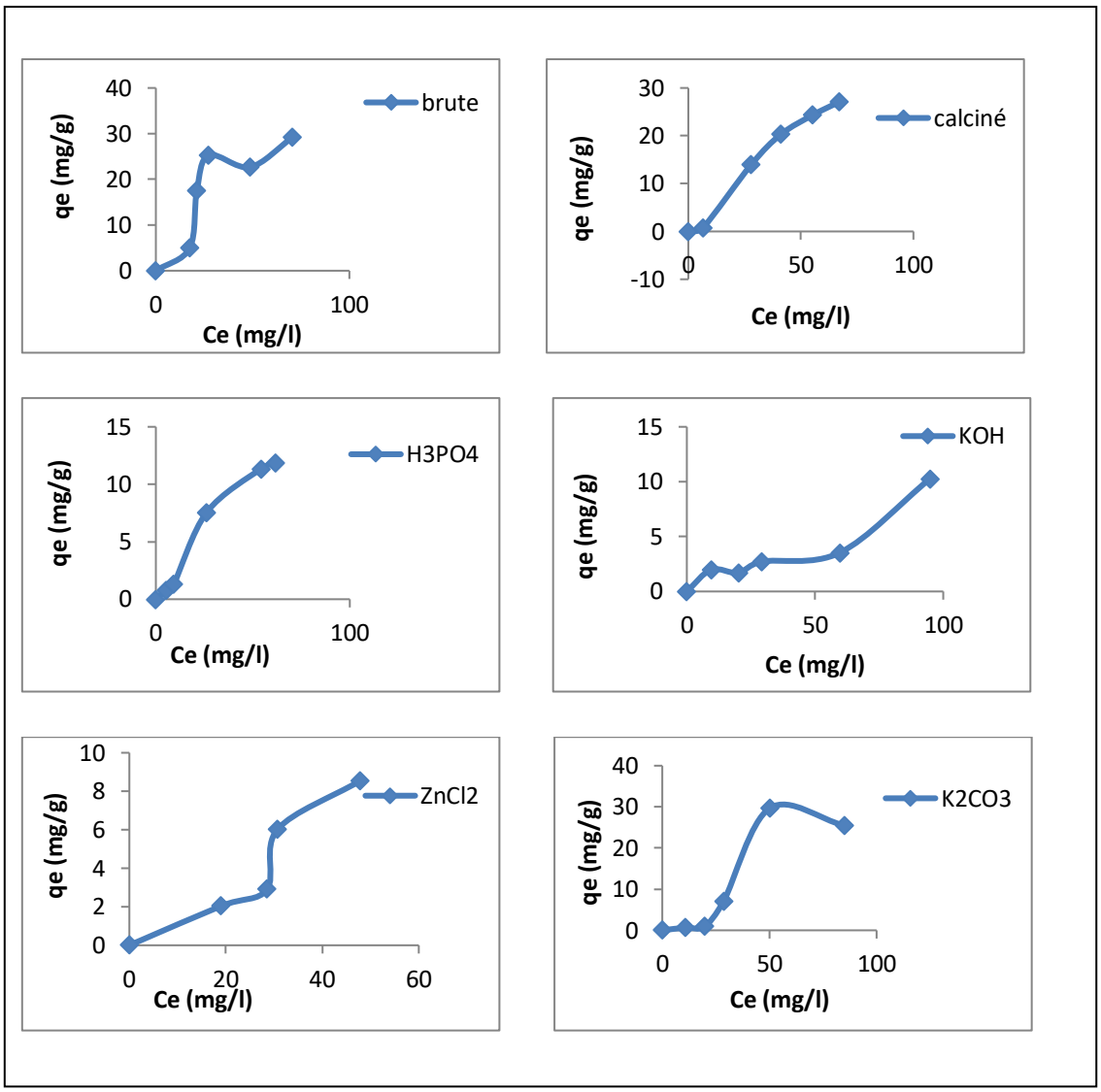
On remarque aussi que l'augmentation de la température favorise l'adsorption de l'IC sur les charbons Act $ZnCl_2$ et Act K_2CO_3, ce qui se traduit par un processus endothermique.

III-4 Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption d'IC et BM sur nos adsorbants sont représentées sur la figure III-17 :



(a)



(b)

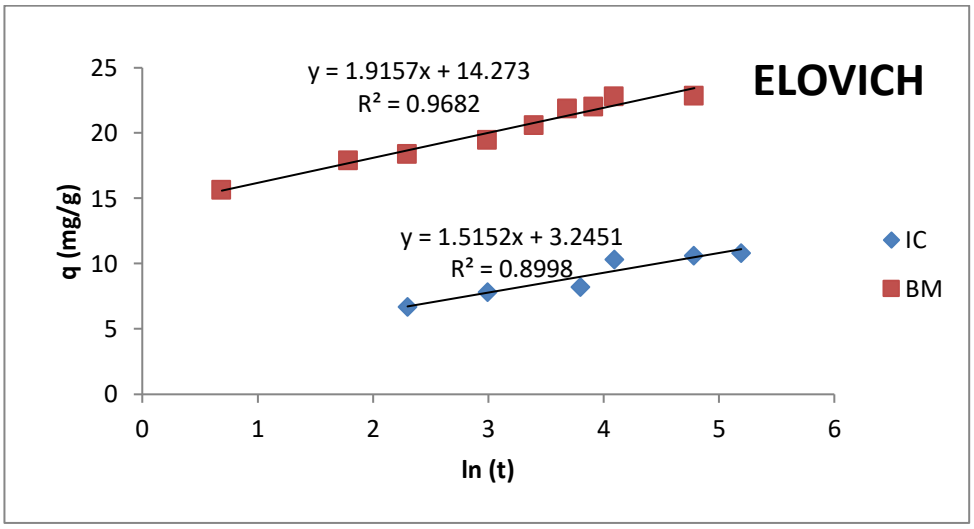
Figure III-17 : Classification des isothermes d'adsorption de (a) BM ; (b) IC

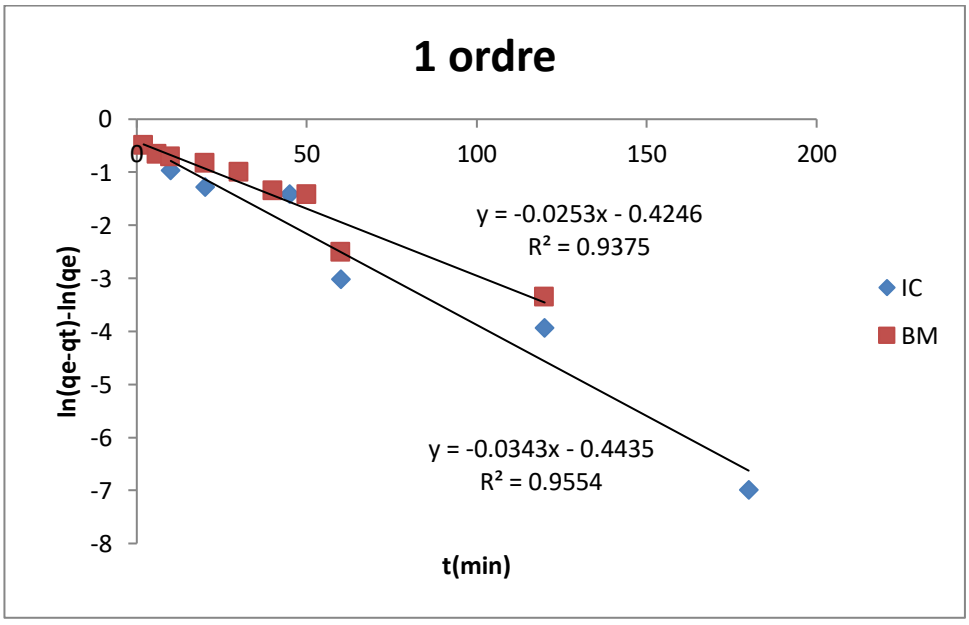
La figure III-17 montre qu'il ya une affinité entre les charbons et les colorants BM et IC, en effet la capacité d'adsorption augmente lorsque la concentration initiale des colorants augmentes. On remarque que les isothermes d'adsorption de BM et IC sont de type L et S. Ainsi nous allons retenir les modèles de Langmuir et Freundlich pour notre étude.

III-5 Modélisation de la cinétique d'adsorption d'IC :

Afin de mieux comprendre le phénomène d'adsorption de l'IC et du BM sur les adsorbants étudiés, nous avons utilisé trois types de modèle cinétique, il s'agit du modèle de pseudo premier ordre, pseudo second ordre et Elovich.

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures (III-18, IV23).





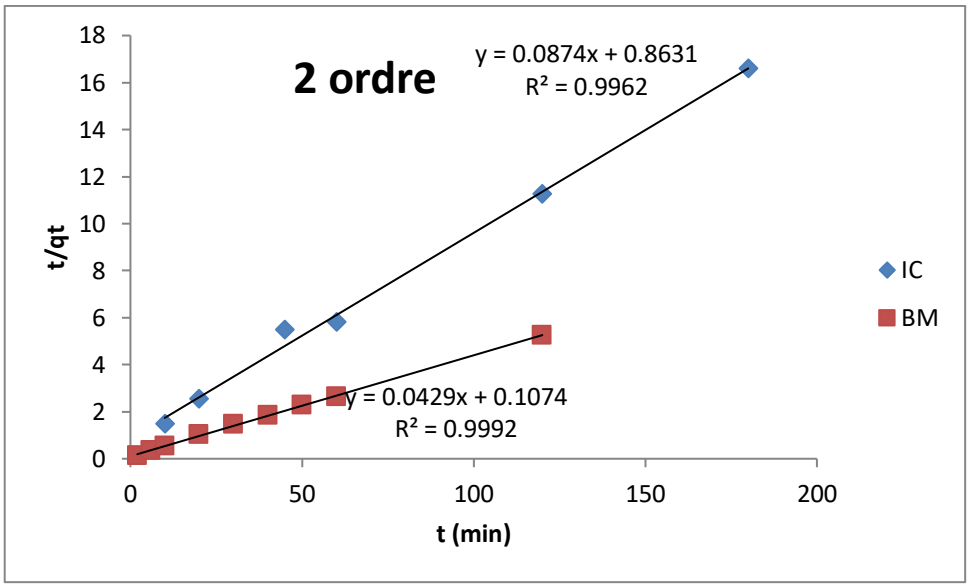
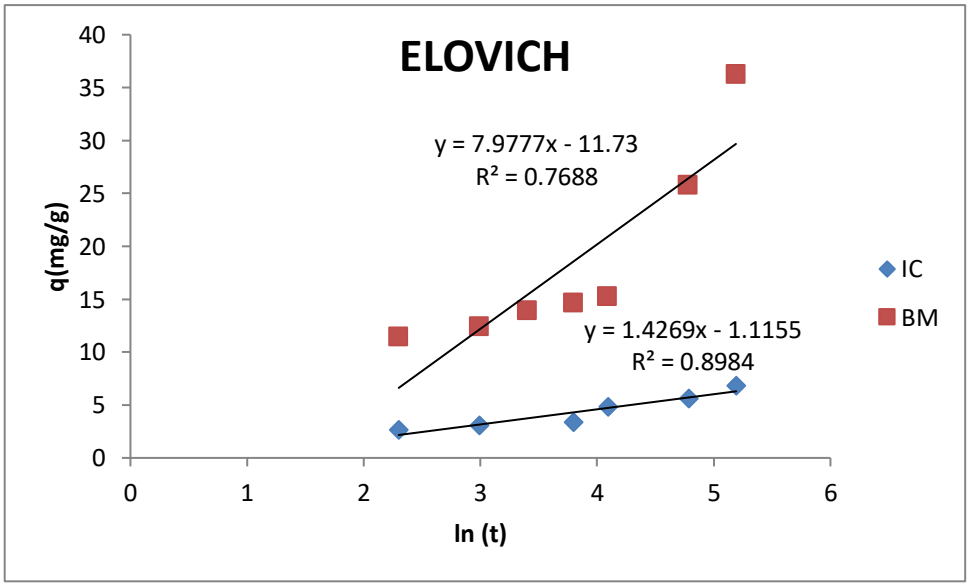


Figure III-18 : modélisation de la cinétique d'adsorption de l'IC et BM sur la coque brute.



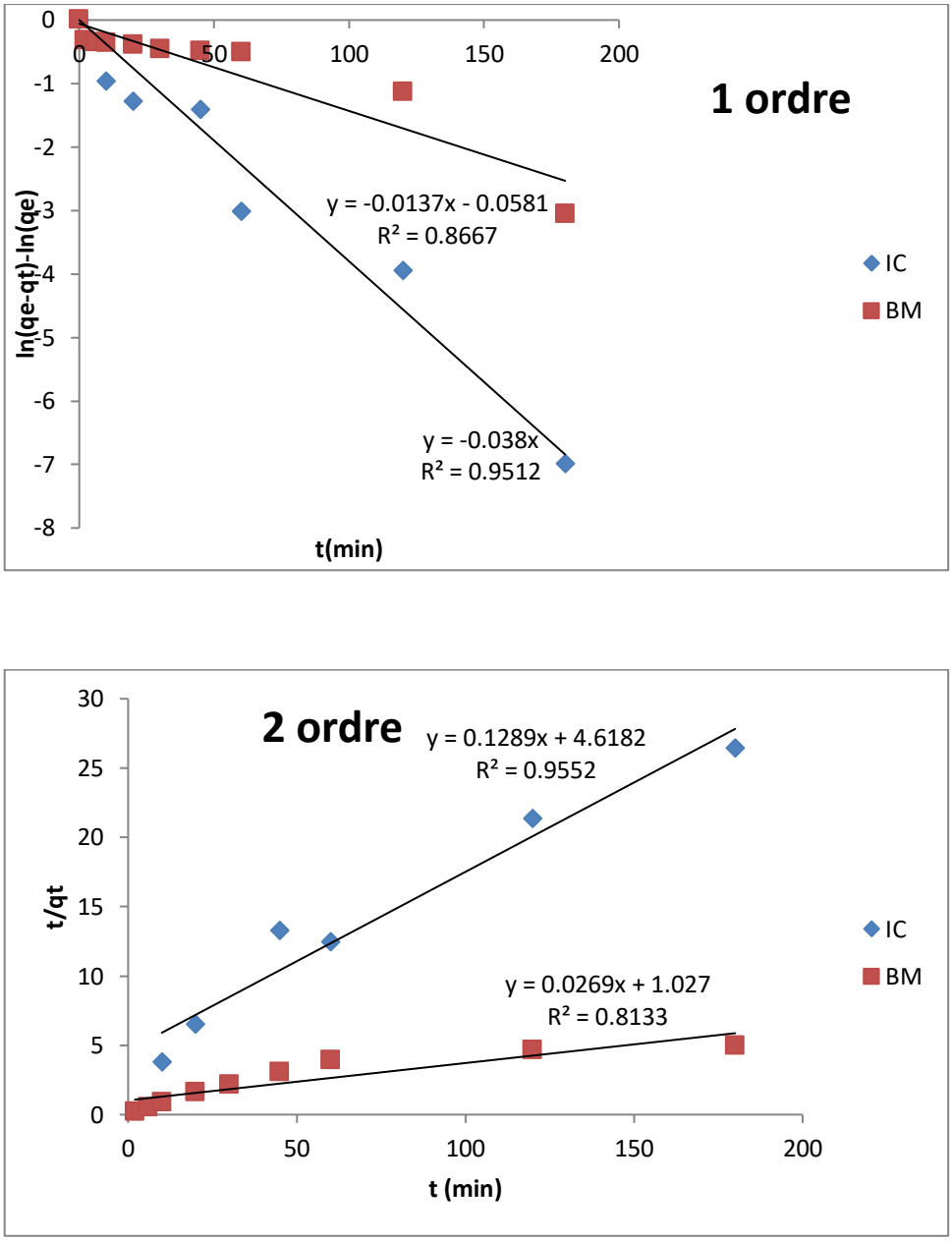
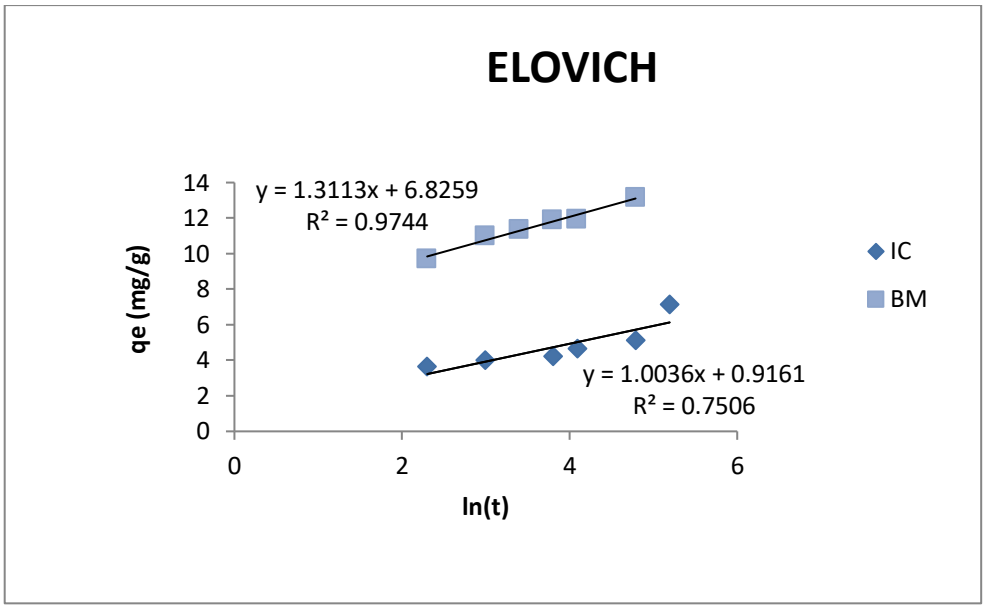
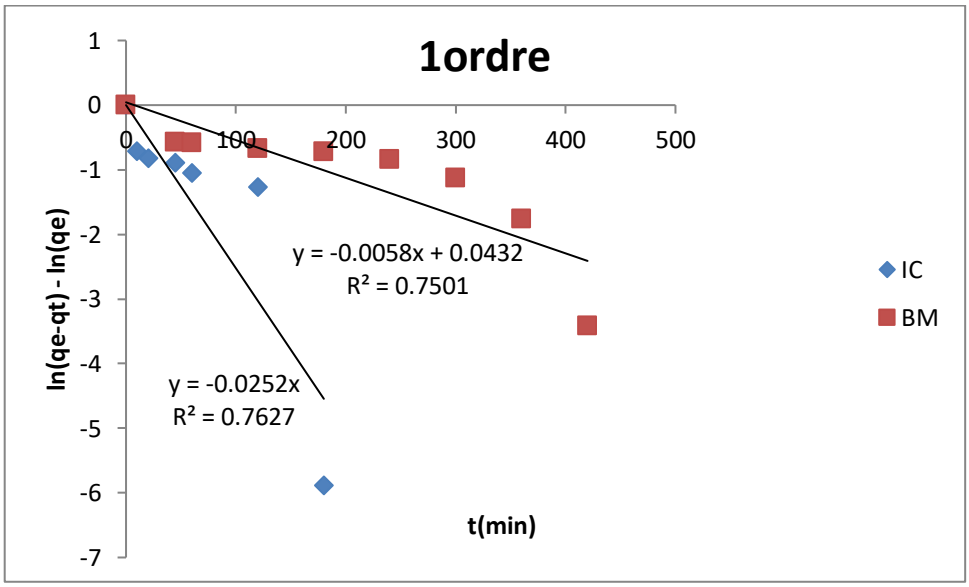


Figure III-19 : modélisation de la cinétique de l'adsorption de l'IC et BM sur le charbon Calcinée.


ELOVICH
y = 1.3113x + 6.8259
R² = 0.9744
y = 1.0036x + 0.9161
R² = 0.7506
qe (mg/g)
ln(t)
IC
BM
0
2
4
6
0
2
4
6
8
10
12
14


1ordre
y = -0.0058x + 0.0432
R² = 0.7501
y = -0.0252x
R² = 0.7627
ln(qe-qt) - ln(qe)
t(min)
IC
BM
0
100
200
300
400
500
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7

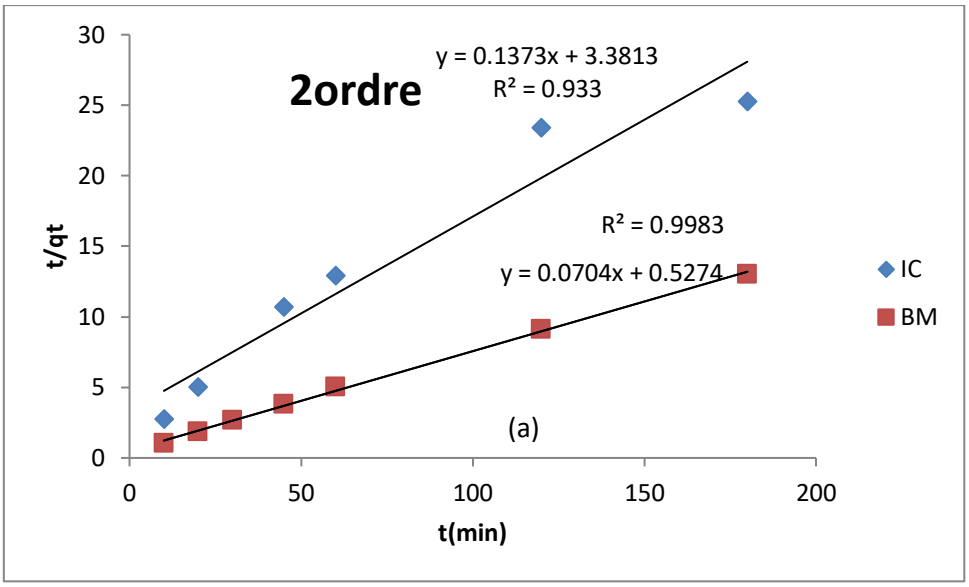
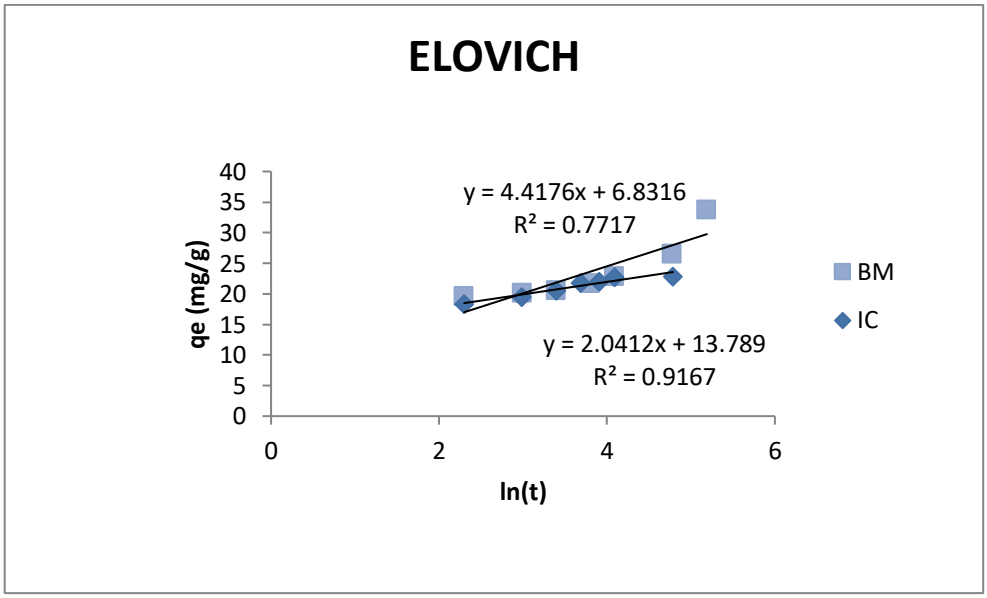
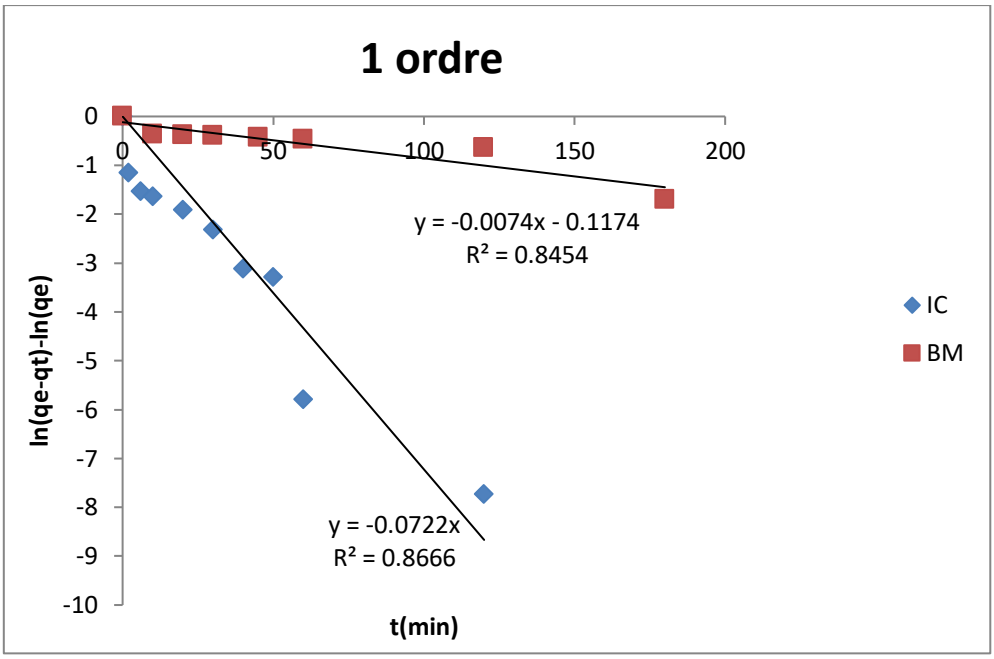


Figure III-20 : modélisation de la cinétique d'adsorption de l'IC et BM sur le charbon activé avec H_3PO_4





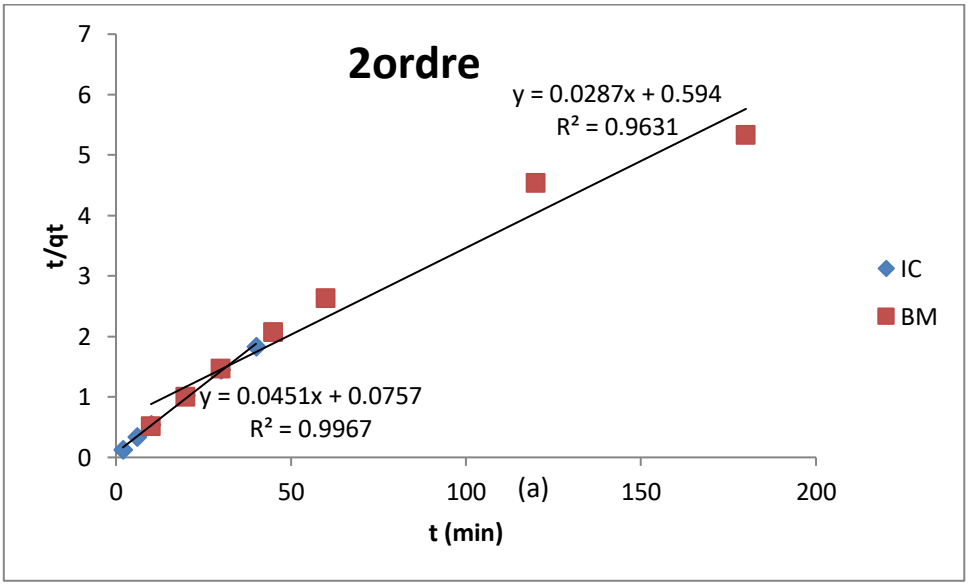
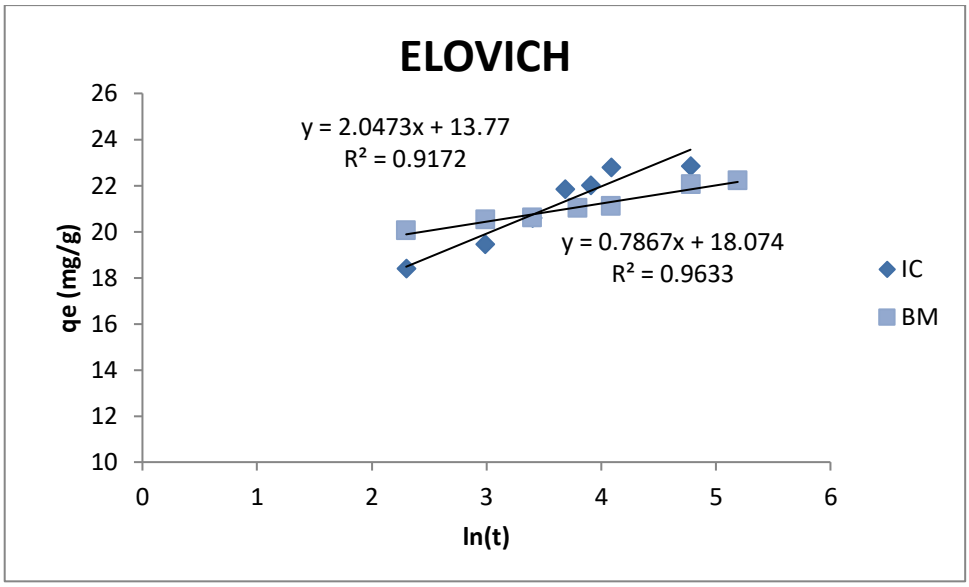
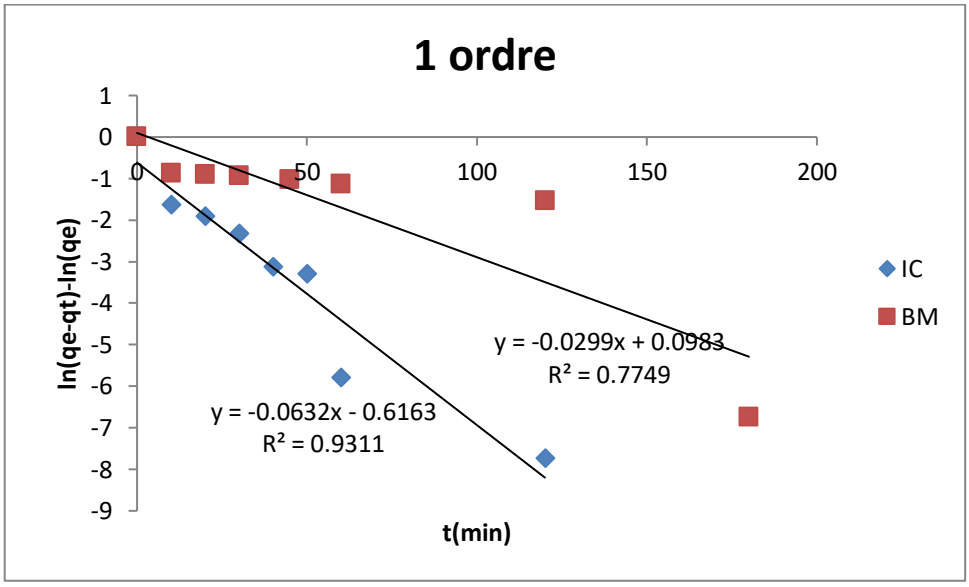


Figure III-21 : modélisation de la cinétique d'adsorption de l'IC et BM sur le charbon activé avec KOH


ELOVICH
y = 2.0473x + 13.77
R² = 0.9172
y = 0.7867x + 18.074
R² = 0.9633
qe (mg/g)
ln(t)
IC
BM


1 ordre
y = -0.0299x + 0.0983
R² = 0.7749
y = -0.0632x - 0.6163
R² = 0.9311
ln(qe-qt)-ln(qe)
t(min)
IC
BM

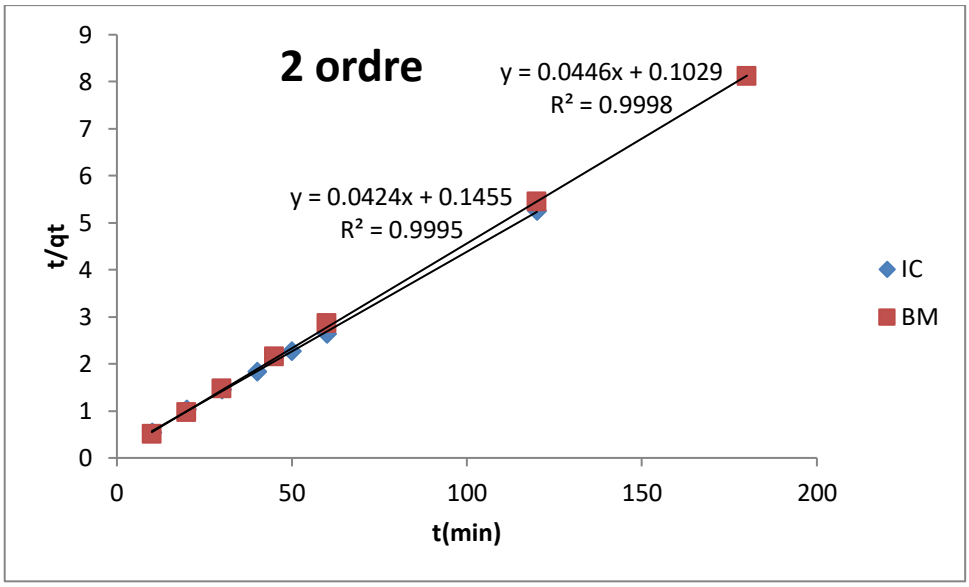
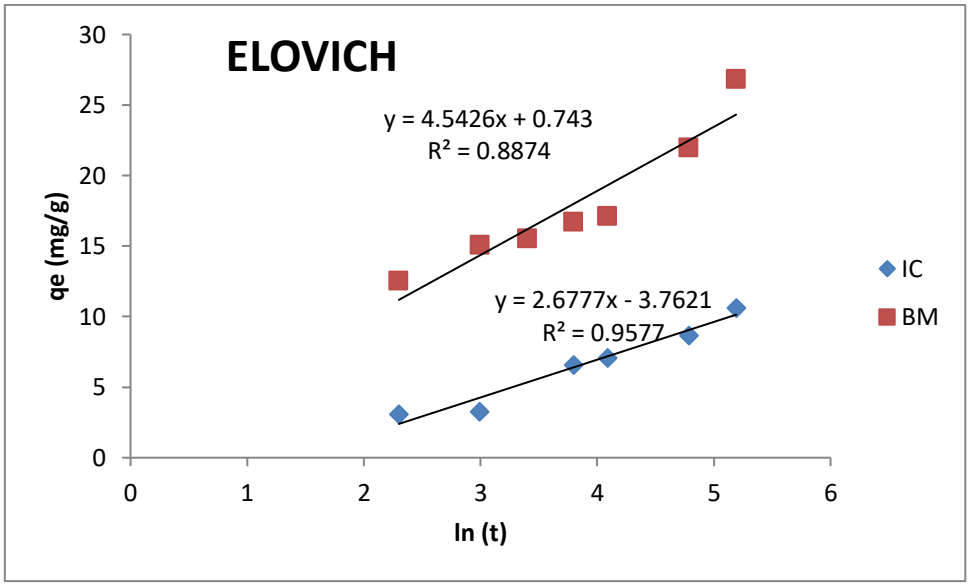


Figure III-22: Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'IC et BM sur le charbon activé avec $ZnCl_2$.



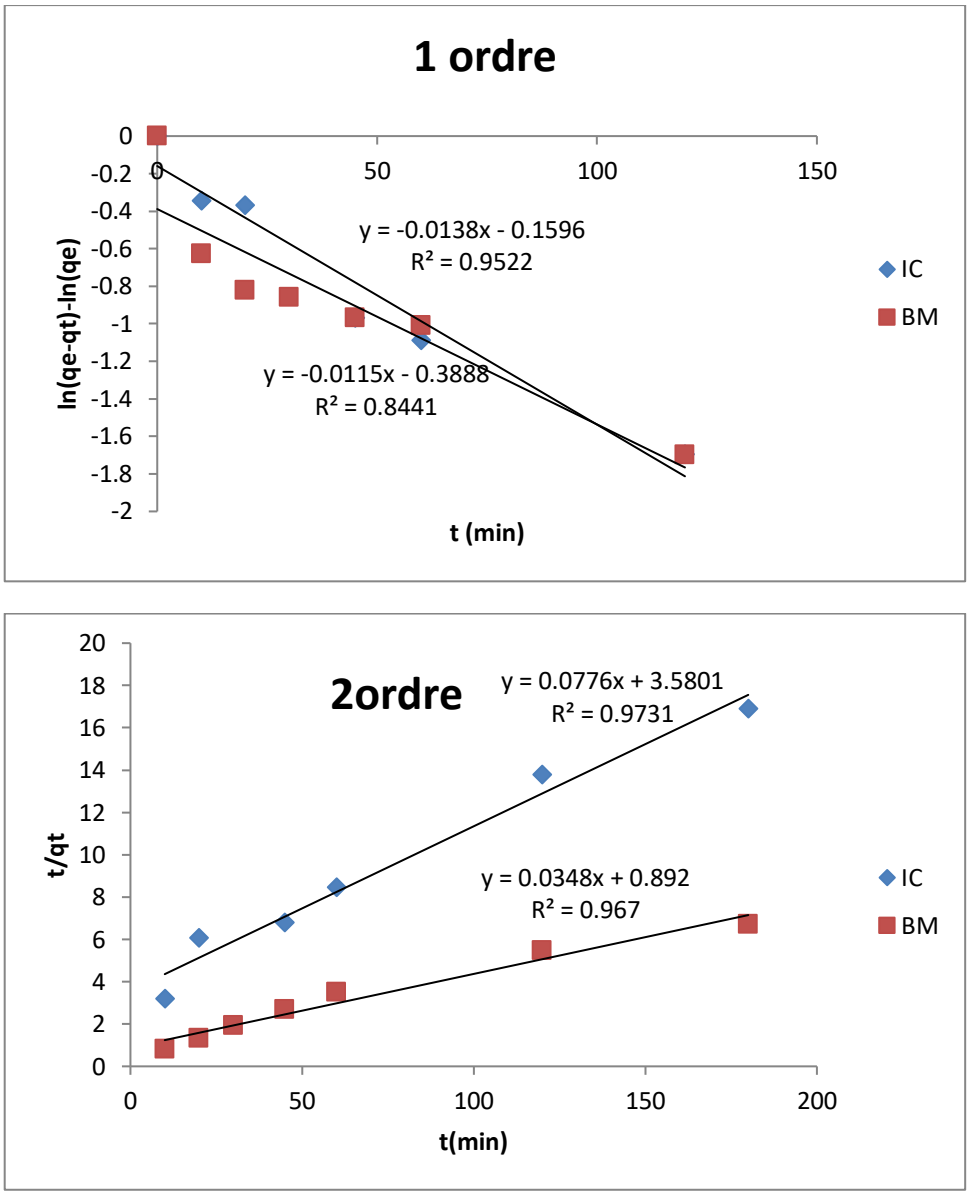


Figure III-23 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'IC et BM sur le charbon activé avec K_2CO_3

Les valeurs des coefficients de corrélation R^2, les constantes de vitesse, les quantités d'adsorption maximales q_{exp} et les quantités d'adsorption calculées q_{cal} pour les trois modèles étudiés sont regroupés dans le tableau III-4.

Tableau III-4. Résultats des modèles Pseudo-premier-ordre, Pseudo-second-ordre et Elovich de l'adsorption d'IC et BM.

Bleu de méthylène

	Pseudo-premier-ordre (Linéaire)				Pseudo-second-ordre (Linéaire)				Elovich			
	R2	**K1**	**qcal**	**Qexp**	**R2**	**K2**	**qcal**	**Qexp**	**R2**	**Ke**	**qcal**	**Qexp**
Brute	**0,937**	0.071	10.22	22.85	**0.999**	0.172	15.60	23.25	**0.968**	887.08	22.10	22.78
Calciné	**0.866**	0.014	8.22	19.01	**0.813**	0.006	36.22	38.46	**0.768**	0.304	26.02	36.22
Act H_3PO_4	**0.750**	0.011	5.48	26.12	**0.998**	0.009	26.25	24.12	**0.974**	139.62	12.09	13.16
Act KOH	**0.845**	0.018	20.45	39.76	**0.963**	0.001	35.71	33.76	**0.771**	1.07	29.74	33.76
Act $ZnCl_2$	**0.774**	0.029	22.8	43.76	**0.999**	0.025	22.72	22.2	**0.963**	325.9	22.15	22.2
Act K_2CO_3	**0.844**	0.27	19.9	26.84	**0.967**	0.001	29.41	26.84	**0.887**	0.259	24.31	26.84

Indigo carmin

	Pseudo-premier-ordre (Linéaire)				Pseudo-second-ordre (Linéaire)				Elovich			
	R^2	**K_1**	**q_{cal}**	**Q_{exp}**	**R^2**	**K_2**	**q_{cal}**	**Q_{exp}**	**R^2**	**K_E**	**qcal**	**Q_{exp}**
Brute	0.955	0.038	2.013	10.85	**0.966**	0.008	11.49	10.84	0.899	5.62	11.01	10.84
Calciné	0.951	0.038	0.078	10.84	**0.955**	0.003	7.812	8.81	0.898	0.32	6.29	6.81
Act H_3PO_4	0.762	0.038	0.487	7.13	**0.933**	0.005	7.29	7.13	0.750	2.484	6.12	7.13
Act KOH	0.866	0.072	0.096	22.87	**0.996**	0.027	22.22	22.76	0.916	887.08	23.43	22.84
Act $ZnCl_2$	0.931	0.03	0.04	22.84	**0.999**	0.027	23.80	18.84	0.917	0.0014	107.5	4.78
Act K_2CO_3	0.952	0.056	0.08	10.64	**0.973**	0.001	12.98	10.64	0.957	0.09	10.13	10.64

Pour pouvoir établir le modèle adéquat pour l'étude de la cinétique d'adsorption, nous devons sélectionner celui qui présente le facteur de corrélation le plus élevé. En effet plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du

processus d'adsorption. Les figures (III-18, 23) nous permettent d'obtenir les coefficients de corrélations pour les différents modèles étudiés.

D'après le tableau III-6, nous remarquons que le modèle de pseudo-second ordre appliqué à l'adsorption du BM sur la coque de sapindus brut présente le coefficient de corrélation le plus élevé (R^2 =0.999) suivie du modèle d'Elovich qui présente un coefficient de corrélation R^2=0.968. Par contre, le model d'Elovich est celui qui présente la meilleur corrélation entre la capacité d'adsorption maximale expérimentale est celle calculée (q_{exp}=22.78mg/g, q_{cal}=22.10). De ce fait, nous pouvons conclure que le modèle d'Elovich est celui qui décrit le mieux la cinétique d'adsorption de BM sur la coque de sapindus brut.

Nous remarquons que la modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre de l'adsorption de BM et IC sur tous les charbons, présente une faible corrélation entre les capacités d'adsorption maximales expérimentales et celles calculées. En effet, il y'a une large différence entre les valeurs des deux capacités. Par conséquent, nous pouvant déduire que l'adsorption de BM et IC n'obéit pas à la cinétique de pseudo-premier ordre.

Par contre, le modèle de pseudo second ordre est celui qui décrit le mieux les résultats expérimentaux de l'adsorption des colorants IC et BM sur tous nos charbon ; à l'exception de l'adsorption de BM sur la coque de sapindus brut ; en effet, les coefficients de corrélation obtenus selon les droites de régression sont la plus part de l'ordre de 0.99 et les capacités maximales d'adsorption expérimentale et calculée sont très proches, ce qui confirme que le modèle cinétique de pseudo second ordre est approprié pour décrire les résultats expérimentaux de l'adsorption de BM et IC.

III-6-Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption les plus utilisés sont celle de Freundlich et de Langmuir. Les figures VI.23 à VI.27 représentent la modélisation des isothermes d'adsorption d'IC et de BM sur les différents adsorbants analysés.

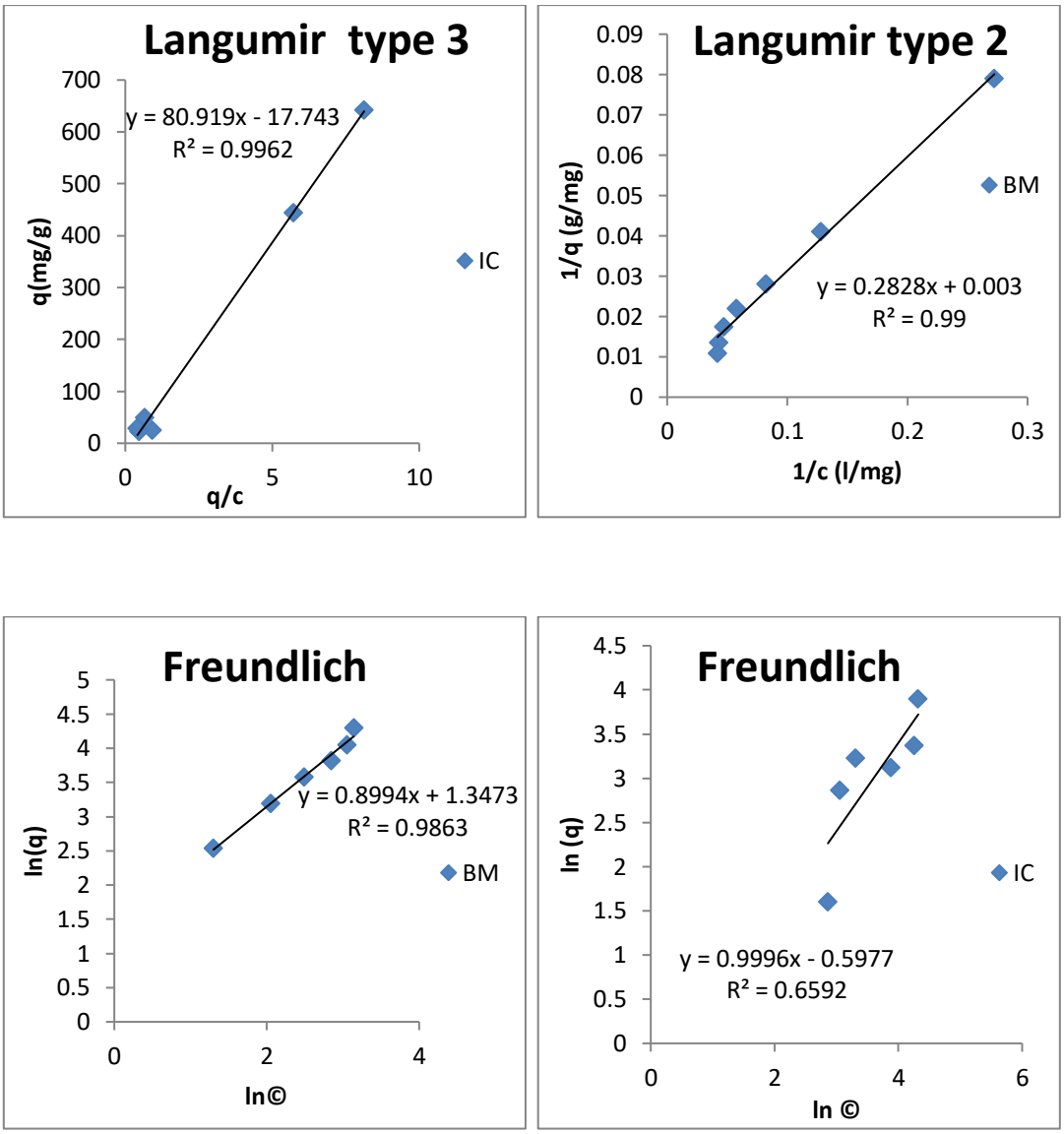


Figure III-24 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'adsorption de IC et BM sur la coque brute.

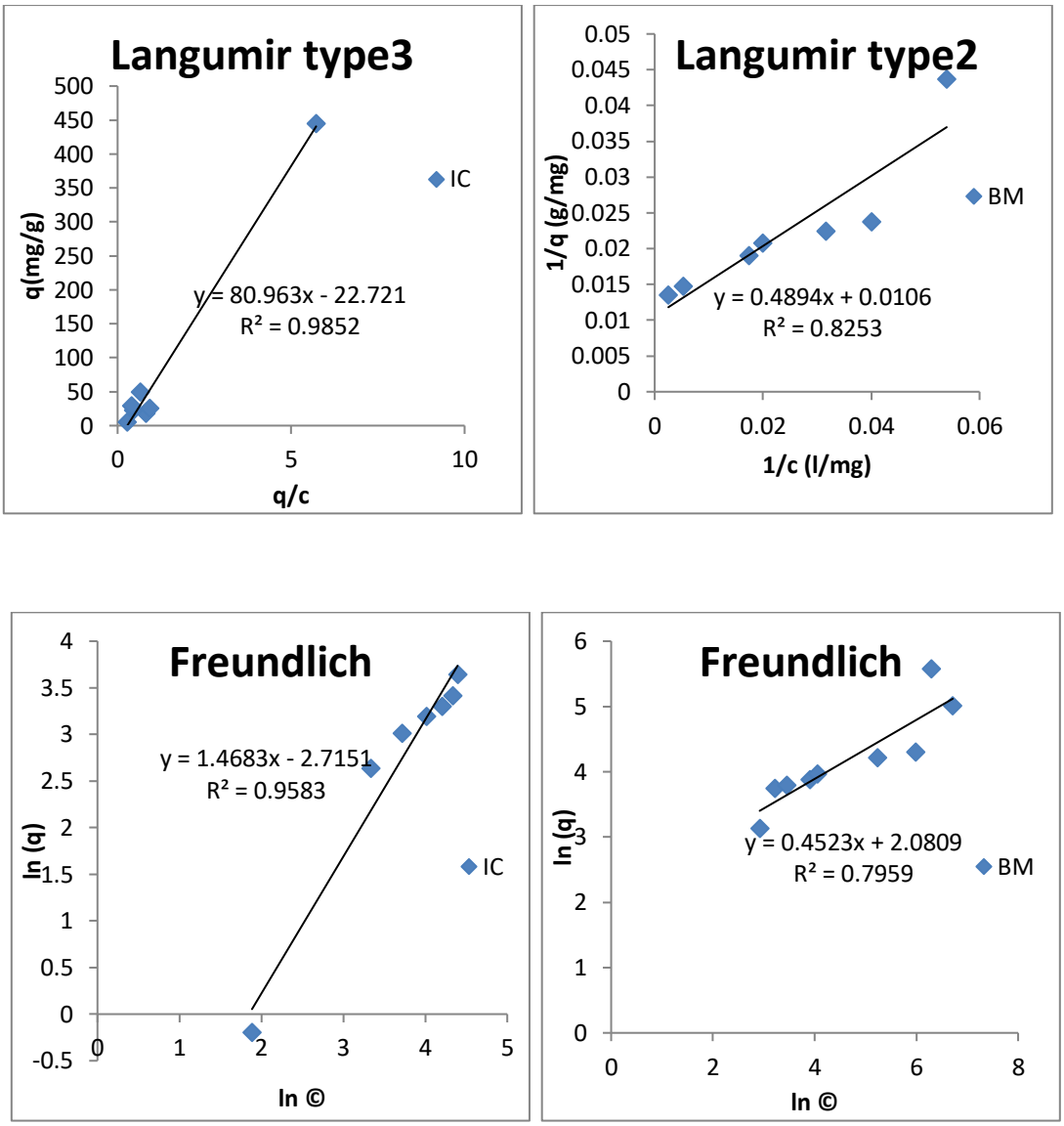


Figure III-25 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption d'IC et BM sur le charbon Calciné.

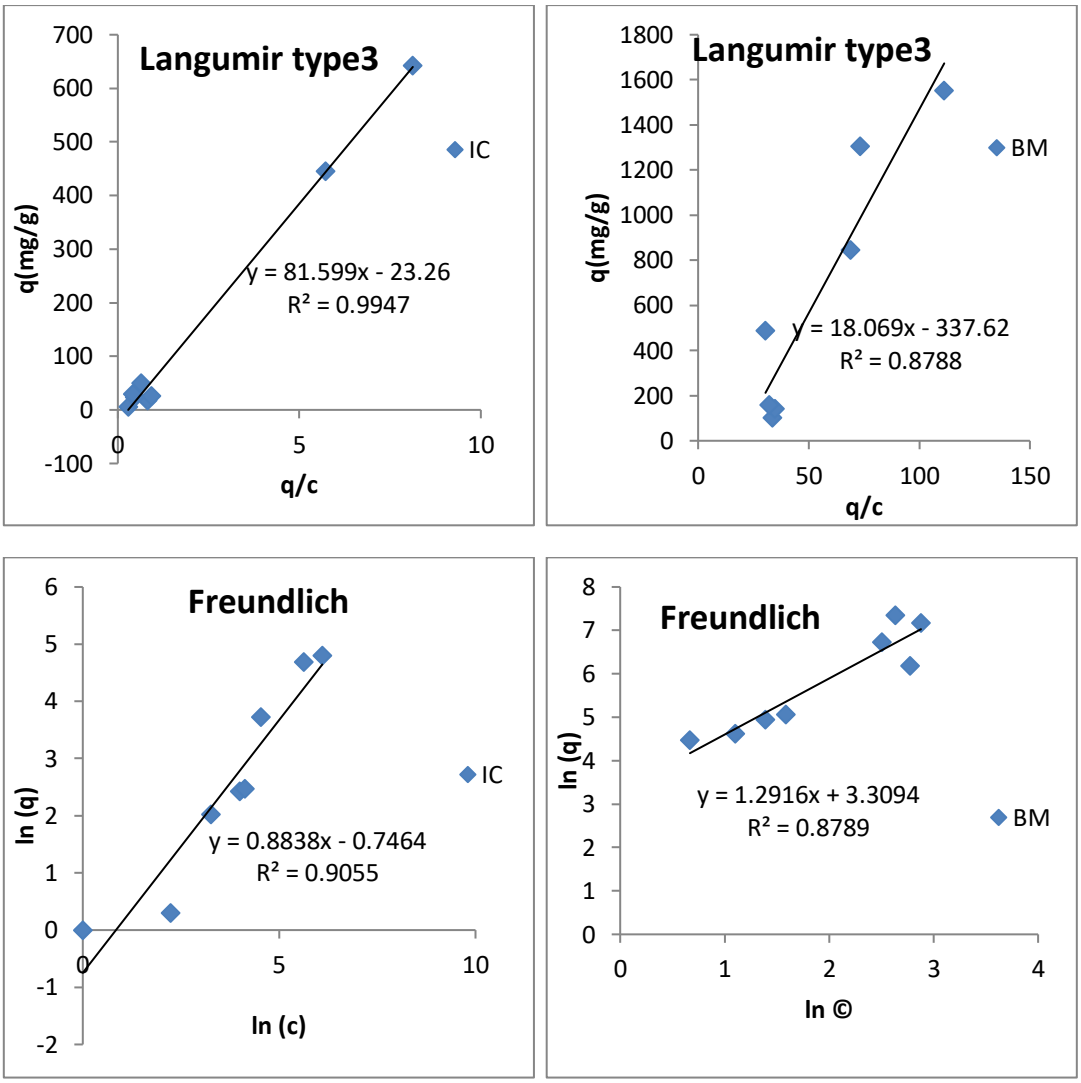


Figure III-26 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption de IC et BM sur le charbon activé avec H_3PO_4.

(a)

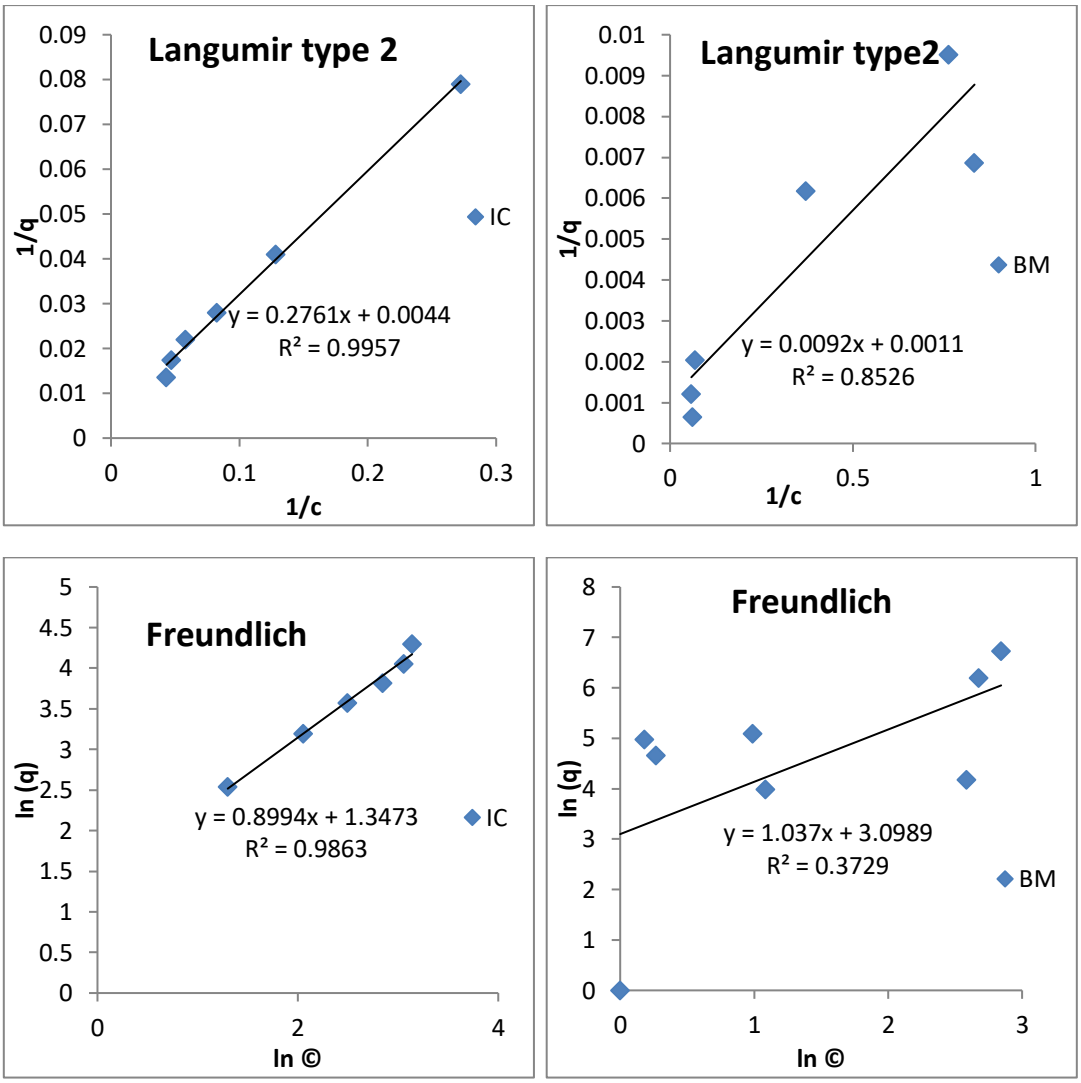


Figure III-27 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption deIC et BM sur le charbon activé avec KOH.

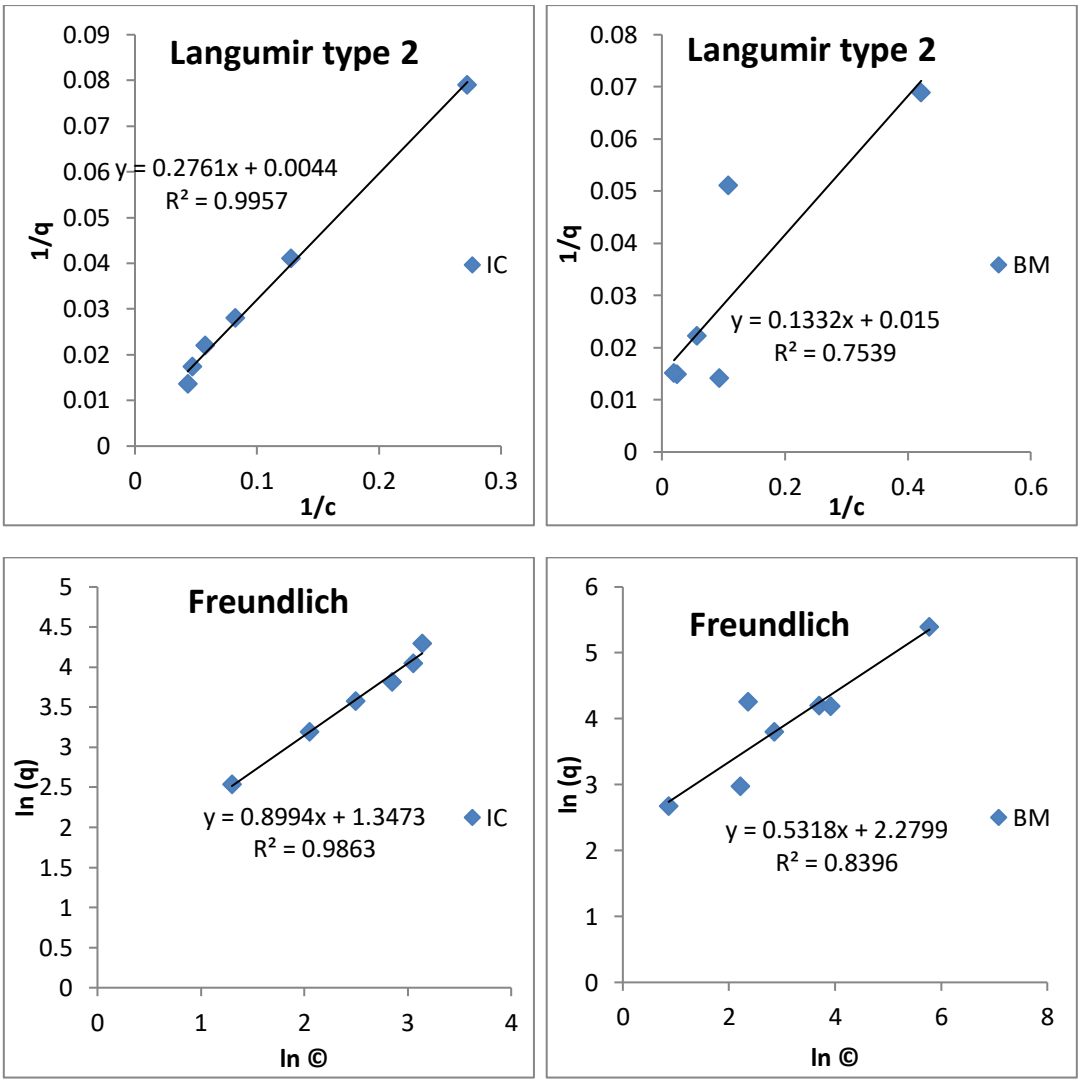


Figure III-28 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption d'IC et BM sur le charbon activé avec $ZnCl_2$.

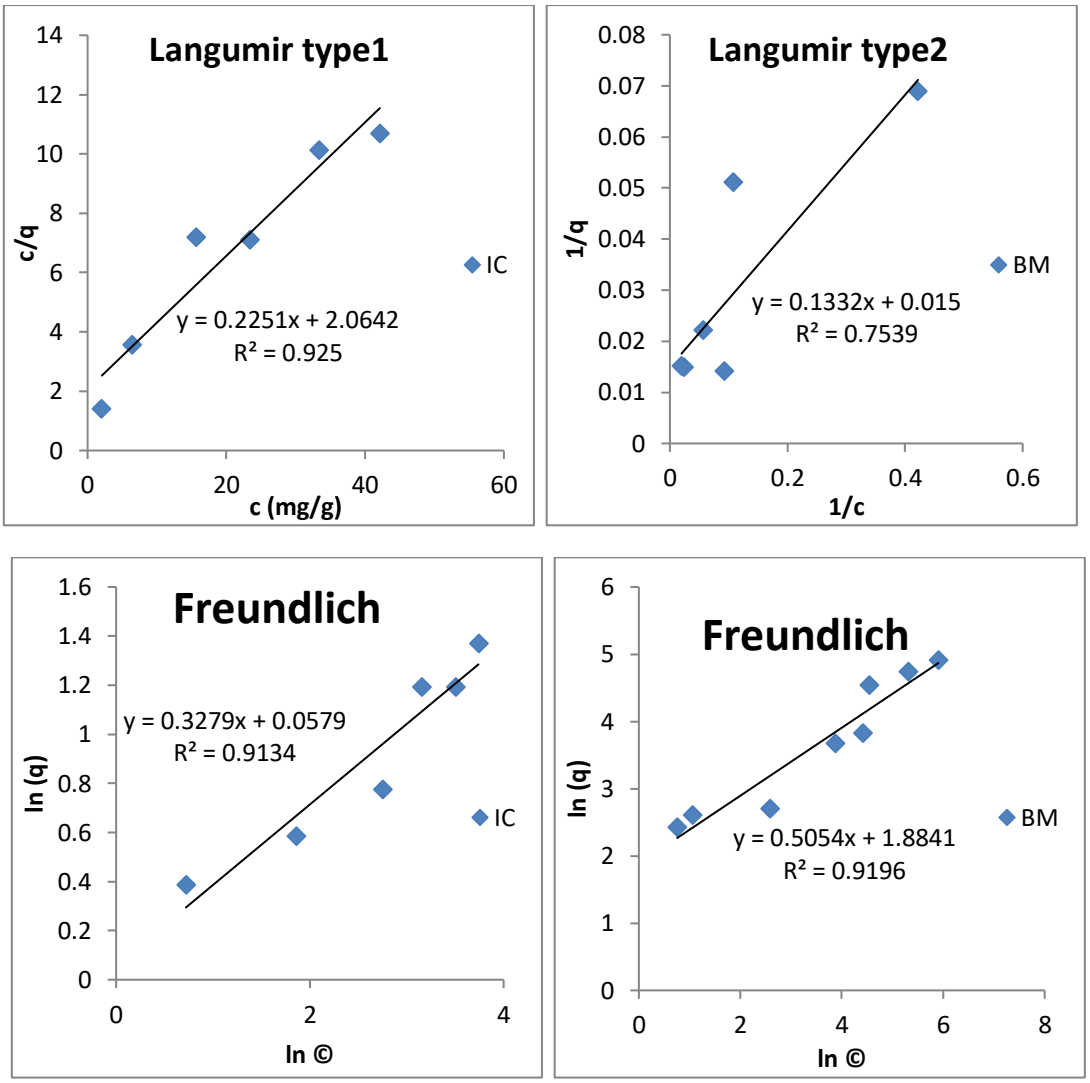


Figure III-29 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption de IC et BM sur le charbon activé avec K_2CO_3.

Les paramètres caractérisant les modèles de Langmuir et Frundlich sont regroupé dans le tableau III-5.

Tableau III-5. Paramètre des équations de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption d'IC et BM.

	Indigo carmin					
	Modèle de Freundlich			**Modèle de Langmuir**		
Echantillon	**R^2**	**K_f**	**n**	**R^2**	**K_1**	**Q_m (mg g^{-1})**
Brute	0.659	0.999	0.55	**0.996**	0.012	17.76
Calciné	0.958	0.066	1.468	**0.985**	0.612	22.72
Activé H_3PO_4	0.905	0.474	0.883	**0.994**	0.012	23.26
Activé KOH	0.986	3.84	0.899	**0.995**	0.014	250
Activé $ZnCl_2$	0.986	3.84	0.899	**0.995**	0.276	250
Activé K_2CO_3	0.913	1.058	0.327	**0.925**	0.109	4.44

	Bleu de méthylène					
	Modèle de Freundlich			**Modèle de Langmuir**		
Echantillon	**R^2**	**K_f**	**n**	**R^2**	**K_1**	**Q_m (mg g^{-1})**
Coque sapindus brut	0.986	1.44	1.268	**0.99**	0.106	33.33
Calciné	0.795	8.004	0.452	**0.825**	0.02	100
Act H3PO4	**0.994**	20.676	1.241	0.878	0.062	233
Act KOH	0.372	1.302	1.364	**0.852**	0.0034	1000
Act ZnCl2	**0.839**	9.87	0.529	0.753	0.112	66.66
Act K2CO3	**0.919**	6.579	0.505	0.753	0.08	83.33

A partir de du tableau III-5, nous remarquons que l'adsorption de l'IC par tous les charbons est très bien représentés par le modèle de Langmuir qui a les facteurs de corrélation les plus élevés.

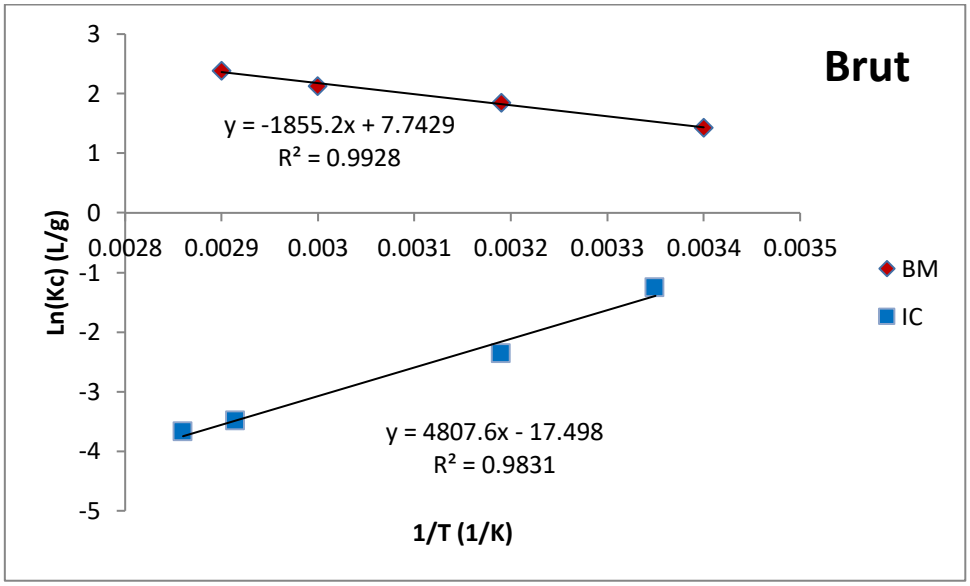
L'adsorption de BM par la coque de sapindus brut, le charbon calciné et Act KOH est bien décrite par le modèle de Langmuir, tandis que les résultats de l'adsorption de BM

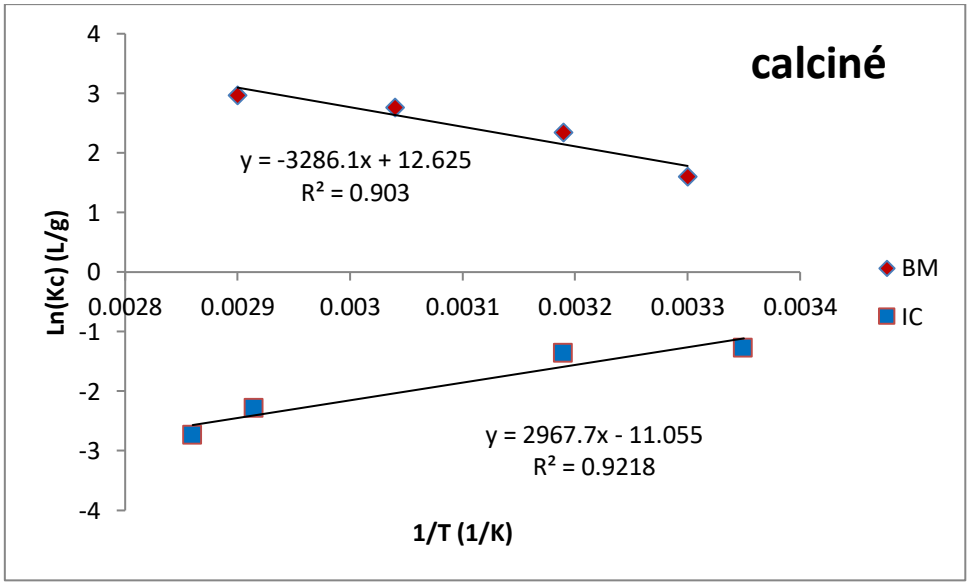
sur les charbons Act H_3PO_4 ,Act $ZnCl_2$,Act K_2CO_3 sont bien reproduit par le modèle de Freundlich.

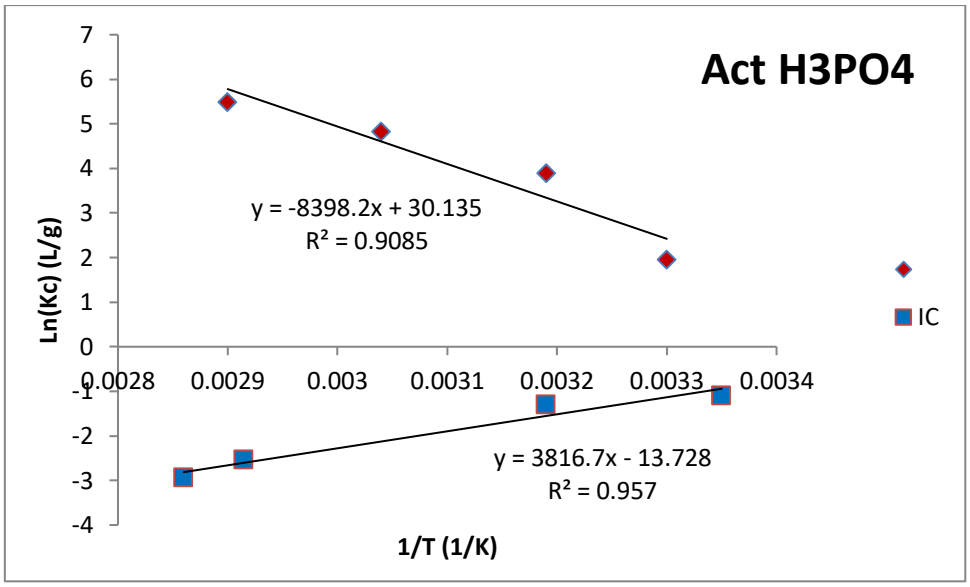
III-7. Modélisation thermodynamique

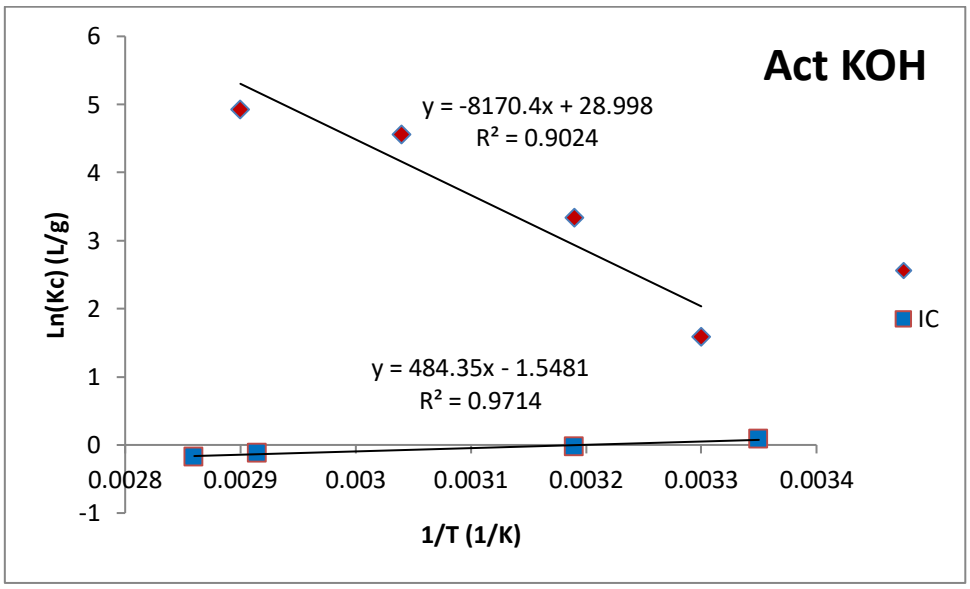
La détermination des grandeurs thermodynamiques : enthalpie, entropie et l'enthalpie libre est réalisée par application de la loi de Gibbs Helmotz [91].

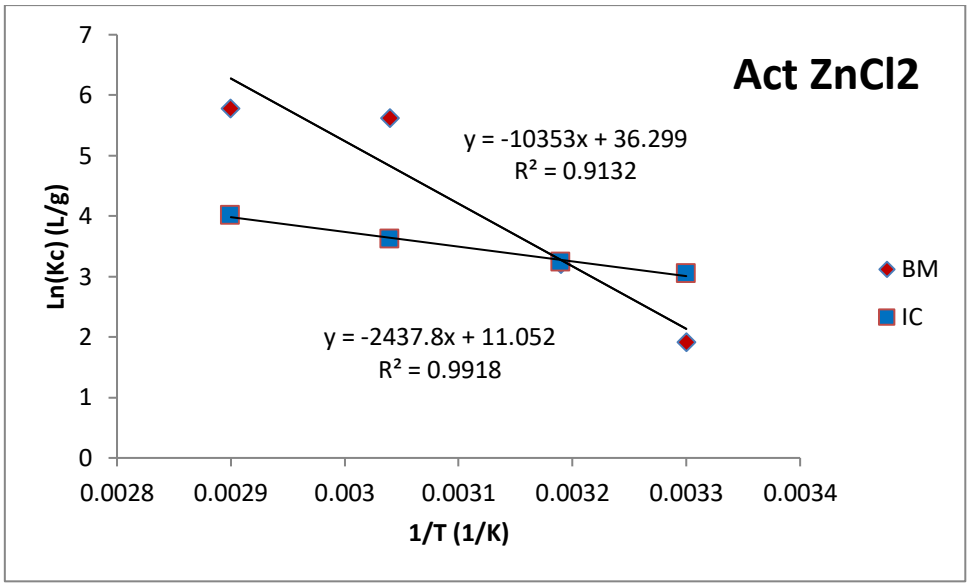
Les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont consignées dans le tableau III-6.






Act H3PO4
y = -8398.2x + 30.135
R² = 0.9085
y = 3816.7x - 13.728
R² = 0.957
Ln(Kc) (L/g)
1/T (1/K)
IC
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
0.0028
0.0029
0.003
0.0031
0.0032
0.0033
0.0034


Act KOH
y = -8170.4x + 28.998
R² = 0.9024
y = 484.35x - 1.5481
R² = 0.9714
Ln(Kc) (L/g)
1/T (1/K)
IC
6
5
4
3
2
1
0
-1
0.0028
0.0029
0.003
0.0031
0.0032
0.0033
0.0034



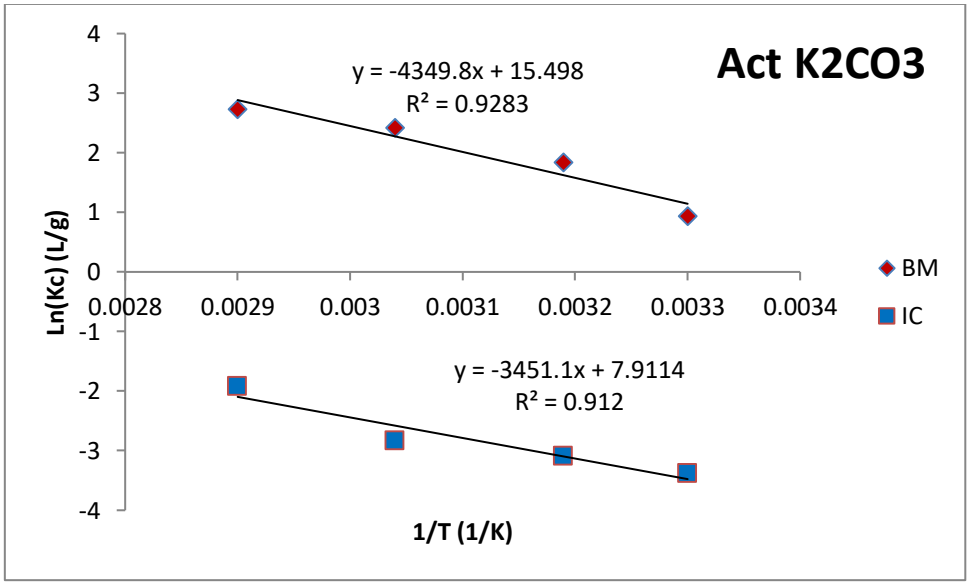


Figure III-2.15: Détermination des grandeurs thermodynamiques

Tableau III-6: Valeurs des paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'IC et du BM.

	Indigo carmin						
échantillon	R^2	ΔG° (Kj/mol)				ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (j/molK)
		20 °C	40 °C	60°C	70°C		
Brute	0.983	3.367	5.548	9.91	10.78	-39.965	-0.145
Calciné	0.921	2.709	4.087	6.843	7.394	-24.667	-91.869
H_3PO_4	0.957	2.266	3.977	7.399	8.083	-31.726	-0.114
KOH	0.971	0.191	0.0018	0.387	0.465	-4.026	-0.012
$ZnCl_2$	0.991	-7.115	-8.493	-9.872	-11.25	20.261	0.0918
K_2CO_3	0.912	9.091	8.104	7.447	6.131	28.691	0.0657

	Bleu de méthylène						
échantillon	R^2	ΔG° (Kj/mol)				ΔH°	ΔS°
		20 °C	40 °C	60°C	70°C		
Brute	0.922	-3.398	-4.682	-5.967	-6.609	15.422	0.0642
Calciné	0.903	-0.182	-2.059	-3.937	-4.875	27.32	0.093
H_3PO_4	0.908	7.922	3.696	-0.528	-2.640	6.982	0.211
KOH	0.902	-2.694	-7.514	-12.335	-14.745	67.92	0.241
$ZnCl_2$	0.913	-79.797	-85.831	-91.866	-94.883	8.604	0.301
K_2CO_3	0.928	-15.760	-4.151	-6.727	-8.015	36.15	0.128

Les résultats regroupés dans le tableau III-6 montrent que les valeurs positives de ΔH indiquent que la réaction d'adsorption de l'IC sur les charbons Act K_2CO_3 et Act $ZnCl_2$ est endothermique et les valeurs positives de l'entropie désignent une augmentation du désordre à l'interface solution / solide au cours du processus d'adsorption. La réaction de l'adsorption de l'indigo carmin sur le charbon Act $ZnCl_2$ est spontanée et favorable (ΔGo<0).

Les valeurs négatives de ΔH pour l'adsorption de l'IC sur les charbons calcinés, activé avec H_3PO_4, KOH et la coque de sapindus brut montrent que la réaction est exothermique tandis que les valeurs positives de ΔGo indique que la réaction n'est pas spontanée et que le processus est irréversible. Les valeurs négatives de l'entropie indique que les molécules de l'IC sont plus organisées à la surface des charbons que dans la phase en solution.

Pour l'adsorption du bleu de méthylène on remarque que la réaction d'adsorption est spontanée ($\Delta G° < 0$) sur tous nos charbons. Les valeurs positives de l'enthalpie indiquent que les réactions d'adsorption sont endothermiques tandis que les valeurs positives de l'entropie signifient que l'occupation des pores par le BM se fait d'une manière aléatoire et désordonnée.

Les valeurs de l'enthalpie de l'adsorption de BM et IC sur tous les charbons sont inférieures à 40Kj/mol, ce qui signifie que l'adsorption est physique.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

Cette étude porte sur la valorisation de la coque de noix de sapindus dans l'élimination des colorants organiques qui peuvent être contenu dans les eaux des rejets industriels par la méthode d'adsorption. Dans le cadre de la recherche de nouveaux adsorbants efficaces et peu couteux, nous avons choisis d'élaborer des charbons actifs à partir de la coque de noix de sapindus, qui est un déchet disponible en Algérie, et de les tester dans l'adsorption des colorants bleu de méthylène et indigo carmine.

La première partit de cette étude a été consacrée à la préparation et caractérisation de nos charbons par activation thermique et chimique.

L'activation chimique, consiste à imprégner la poudre de coque de sapindus dans différents agents activants, à savoir ; l'acide H_3PO_4, le KOH, le $ZnCl_2$ et le K_2CO_3

L'activation thermique consiste à calciné la poudre obtenue dans un four à moufle à une température de 450°C.

Les charbons obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses physiques : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage et la thermogravimétrie. Le taux d'humidité et le point isoélectrique ont été également déterminés.

L'activation physique et chimique a eu pour effet de diminuer le taux d'humidité et de cendre des charbons activés en comparaison à celui de la coque de sapindus brut.

L'analyse par FTIR a permis de montrer la présence à la surface de tous nos charbons des groupements fonctionnelles hydroxyle, acide carboxylique et des composés aromatiques.ces groupement fonctionnelle jouent le rôle de sites d'adsorption. L'activation chimique et physique a fait apparaitre sur nos charbons des groupements amine et amides qui n'étaient pas présents à la surface de la coque de noix de sapindus.

L'analyse par DRX a montré que la structure de la coque de sapindus est semi-cristalline et la cristallinité diminue sous l'effet de l'activation physique et chimique.

L'analyse par MEB de la coque de sapindus brut et du charbon activé par H_3PO_4 a montré que la structure des deux matériaux est irrégulière, poreuse et hétérogène sur toute la surface, avec la présence de cavités de largeurs plus importante sur le charbon activé par H_3PO_4. La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption du BM et IC sur les charbons préparés. l'examen de l'effet des paramètres opératoires à savoir le temps de contact, le pH, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, la concentration initiale des colorants et la température a permis de déterminer les paramètres optimums, qui permettent d'obtenir une meilleur adsorption des colorants.

La cinétique d'adsorption du colorant indigo carmin est rapide. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 10 min pour le matériau brut et calciné et il est atteint au bout de 30 min pour le charbon activé avec $ZnCl_2$ et pour le charbon activé avec H_3PO_4.

Dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène, les charbons activés par l'acide phosphorique H_3PO_4, le $ZnCl_2$ ainsi que le charbon calciné présentent des cinétiques d'adsorption plus rapide que les échantillons traités par le KOH et le K_2CO_3.

L'étude de la concentration initiale des colorants a montrée que la capacité d'adsorption des colorants augmente avec l'accroissement des concentrations initiales.
L'étude de l'effet du pH a montré que les pH acides favorisent l'adsorption de l'IC et les pH basics favorisent l'adsorption du bleu de méthylène.

Le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.

La modélisation de la cinétique d'adsorption des colorants sur les charbons semble être décrite parfaitement par la cinétique de pseudo-second ordre, à l'exception de l'adsorption du BM sur la coque de noix de sapindus, qui est bien décrite par le modèle d'Elovich.
L'effet de la température sur l'élimination de l'IC a montré que le processus d'adsorption sur les charbons Act K_2CO_3 et Act $ZnCl_2$ est spontané et la réaction d'adsorption est endothermique. Par contre, l'adsorption sur les charbons calcinés, activé avec H_3PO_4, KOH et la coque de sapindus brut n'est pas spontanée et la réaction d'adsorption est exothermique.
Pour l'adsorption du bleu de méthylène, la réaction d'adsorption est spontanée ($\Delta G° < 0$) sur tous nos charbons et les réactions d'adsorption sont endothermiques.

La modélisation des isothermes d'adsorption de l'IC a montré que le modèle de Langmuir décrit très bien les résultats expérimentaux, tandis que l'adsorption de BM est bien décrite par les deux modèles.

Perspectives

On propose pour la suite de ce travail, d'étudier :

- La mesure de la surface spécifique (BET).
- L'étude de l'adsorption en mode dynamique
- Etudier l'adsorption d'autres colorants avec cet adsorbant

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques :

[1] BENDJELLOUL. M « Conception d'adsorbants a propriétés de surface modulables par des procèdes de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses » thèse de doctorat ; université Abdelhamid Iben Badis Mostaganem (2017).

[2] European Council of Chemical Manufacturesrs' Federation (CEFIC). Test methods for activated carbon page 1-43, 1986.

[3] Eduardo J Bottani and Juan MD Tascon. Adsorption by carbons : novel carbon adsorbents. Elsevier, 2011.

[4] Roop Chand Bansal and Meenakshi Goyal. Activated carbon adsorption. CRC press, 2005.

[5] Harry Marsh and Francisco Rodriguez Reinoso. Activated carbon. Elsevier, 2006.

[6] Ma del Rosario Moreno-Virgen, Rigoberto Tovar-Gomez, Didilia I Mendoza-Castillo, and Adrian Bonilla-Petriciolet. Applications of activated carbons obtained from lingnocellulosic materials for the wastewater treatment. LIGNOCELLULOSIC PRECURSORS USED IN THE SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBON, page 57, 2012.

[7] Richard I Masel. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, volume 3. John Wiley & Sons, 1996.

[8] Belaid Ouahiba « Utilisation d'un charbon actif prépare a partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes » thèse de doctorat LMD Université Kasdi Merbah Ouargla (2017).

[9] Abdelbaki Reffas. Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. PhD thesis, Chambéry.2010.

[10] Roop Chand Bansal, Jean-Baptiste Donnet, and Fritz Stoeckli. Active carbon. M. Dekker, 1988.

[11] B Viswanathan, P Indra Neel, and TK Varadarajan. Methods of activation and specific application of carbon materials. Indian Institute of Technology Madras : Chennai, 2009.

[12] MM Tang and Roger Bacon. Carbonization of cellulose fibrs-i. low temperature pyrolysis. Carbon, 2(3) : 211-220, 1964.

[13] Jun'ichi Hayashi, Toshihide Horikawa, Katsuhiko Muroyama, and Vincent G Gomes. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with k 2 co 3 : preparation and characterization. Microporous and Mesoporous Materials, 55 (1) : 63-68, 2002.

[14] Virginia Hernandez-Montoya and Adrian Bonilla-Petriciolet. Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon : characterization techniques and applications in the wastewater treatment. INTECH, 2012.

[15] Michel Baudu. Etude des interactions solutes-fibres de charbon actif : applications et regeneration. PhD thesis, Rennes 1, 1990.

[16] MC Mullan G, Meehan C, Conneely A, Kirby N, Robinson T, Nigam P, Banat I, Marchant R, Smyth N : Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. Applied Microbiology and Biotechnology 2001 ; 58 :81-87.

[17] Lee J-W, Choi S-P, Thiruvenkatachari R, Shim W-G, Moon H : Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. Dyes and pigments 2006 ; 69 : 196-203.

[18] H.Nozet, « Textiles chimiques – Fibes modernes ». Edition Eyrollès, Paris, 1976.

[19] H.Zollinger, Color Chemistry, Synthèses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.

[20] P.Cooper, Colour in dyestuff effluent, The society of dyers and colourists, oxford : Aden Press, 1995.

[21] M.Flandrin-Bletty,« Technologie et chimie des textiles ». Edition Cépaduès, 1976.

[22] Guivarch E,Z. Traitements de polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat de l'Université de Marne la vallée, 2004.

[23] Pagga U, Brown D : The degradation of dyestuffs : Part ii behaviour of dyestuffs in aerobie biodegradation tests. Chemosphere 15 (4) (1986) 479-491.

[24] INRS, « Dermatoses professionnelles aux colorants », document pour le médecin de Travail N° : 100, France, 4éme trimestre, 2004,

[25] D.Robert, S.Parra, C.Pulgarin, A.Krzton, J.V.Weber, Appl.Surf.Sci, 167, 51-58,2000.

[26] Combes RD, Haveland-Smith RB : A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and scanthene dyes. Mutation.Research/Reviews in genetic toxicology 1982 ;98 :101-243.

[27] Heiss GS, Gowan B, Danns ER : Cloning of DNA from a rhodococcus Strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. FEMS. Micobiology Letters 1992 ; 99 ; 221-226.

[28] Brown MA, De Vito SC : Predicting azo dye toxicity. Critical reviews in environmental science and technology 1993 ; 23 : 249-324.

[29] Rafii F, Hall JD, Cerniglia CE : Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by clostiduim species from the human intrstinal tract. Food and Chemical Toxicology 1997 :35 :897-901.

[30] Sandhu P, Chipman JK : Bacterial mutagenesis and hepatocyte unscheduled DNA synthesis. Induced by chrysoidine azo-dye components. Mutation Research/Genetic-Toxicology 1990 ; 240 : 227-236.

[31] Guivarch E, Oturan MA : Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? Application du procédé électro-

fenton. L'actualité chimique 2004 : 65-69.

[32] Jung R, Steinle D, Anliker R : A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. Food and Chemical Toxicology 1992 : 30 : 635-660.

[33] Fernandes C, Lalitha VS, Rao.KVK : Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pré-neoplastic lesions induced by n-nitrosodiethylamine in rats. Carcinogenesis 1991 ; 12 : 839-845.

[34] Srivastava S, Sinha R, Roy D : Toxicological effects of malachite green. Aquatic Toxicology 2004 : 66 : 319-329.

[35] Bhatnagar, A.Sillanpää, M.(2010).Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. Chemical Engineering journal 157, 277-296.

[36] Kyzas, G.Z, Kostoglou,M.Vassiliou,A,A,Lazaridis,N.K.(2011).Treatment of real effluents from dyeing reactor : Experimental and modelling approach by adsorption onto chitosan. Chemical Engineering journal 168, 577-585.

[37] Hubbe , M.Beck, K.R.O'Neal,G.Sharma, Y.C.(2012).Cellulosic substrates for removal of polluiants from aqueous systems. Areview. 2 . Dyes. BioResources 7 (2), 2592-2687.

[38] A .Mills, S.Morris, J.Photochem,Photobiol.A : Chem. 71, 75-83, 1993.

[39] M.Adosinda, M Martins. L.Nelson, A.J.D.Silvestre, M.J.Queiroz. « comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes » Chemosphere 52, 967-973,2003.

[40] Kannan N, Sundaram MM : Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. Dyes and pigments 2001 ; 51 : 25-40.

[41]Wang L : Application of activated carbon derived from waste bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye : Kinetic, equilibruim and thermodynamic

Studies. Journal of Environmental Management 2012 ;102 :79-87.

[42] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A : Adsorption of methylene blue on Jow-Cost adsorbents : A review. Journal of Hazardous Materials 2010 ; 177 : 70-80.

[43] K.R.Ramakrishna, T.Viraraghavan, « Dye removal using low cost adsorbents Water Sci.Technol.36, 189-196,1997.

[44] J.S.Taylor, E.P.Jacobs, « Water treatment membrane processes ». New York, Mc Graw-Hill, 1996.

[45] C.Anselme, E.P.Jacobs, « Water treatment membrane processes » New York, Mc Graw Hill Mallevialle 1.1996.

[46] http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluides-fluide-et-fluide-solide-42332210/adsoprption(19/02/2016

[47] Laurette,S.(2004),Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs d'O-et Nglycosylation Application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides. Thèse de Doctorat ; de l'université de Limoge.

[48] Desjardins, R. (1990), Le traitement des eaux 2éme édition revue. Edition de l'école polytechnique de Montréal.

[49] El Azzouzi, M. (1999), Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans dans le sol et l'eau, Thèse d'etat.

[50] Arias, M. Barral, M.T &Mejuto, J.C.J.(2002), Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. Chemosphere, 48, 1081-1088.

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

[52] Mechrafi, E. (2002), Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de Doctorat.

[53] Atheba, G.P.(2009), Traitement des eaux par action combinée de la Photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procède. Thèse de Doctorat l'université Paul Verlaine, Metz.

[54] Chitour, C.E. (2004), Physicochimie des surfaces, Ed.OPU, Alger, p : 87-100.

[55] Creanga, M. (2007), Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de Doctorat à l'institut national polytechnique de Toulouse. Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement.

[56] Hamouche, A. (2013), Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat en Filière de Génie des procédés Université M'hamed Bougara – Boumerdes Algérie.

[57] Mustapha Djebbar, Thèse de Doctorat ; Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants ; Oran 2013/2014.

[58] Le Cloirec, P. (1985), Etude des interactions soluté-charbon actif . Modélisation de réactions biotiques et abiotiques, Thèse de docteur en Sciences physiques. ENSCR. Université de Rennes, France.

[59] Boualla & Benziane, N. A (2011), Etude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'oran. Afrique Science 07(2) (2011) 56 – 73.

[60] Knappe, D.R.U & Snoeyink, V.L.(1995), Predicting the removal of atrazine by powderedand granular activated carbon. Rapport Final pour la Compagnie Générale des Eaux, 229p.

[61] Boucif, A.(2009), Etude de la co-adsorption de deux pesticides sur un charbon actif en poudre, Mémoire de Magistère l'ENSP ; Alger.

[62] Ziati, M. (2012), Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement.

[63] Lagergen, S. (1898), About the theory of so-called adsorption of soluble substance, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (4) : 1±39.

[64] Cavet, R.(2003), Le sol – Propriétés et fonction : Tome I : Edition France Agricole.

[65] Ho. Y.S & Mekay,G. (1999), Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. AdsSciTechnol : 16 : 943-55.

[66] Al Mardini , F. (2008), Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèses de doctorat de l'université de Poitiers, France.

[67] Weber, J.R & Morris, J.C. (1963), Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of Sanitary Engineering Division, 89 (SA2), 31.

[68] Slejko, E.L & Dekker, M. (1985), Adsorption Technology : a step by step approach to process evaluation and application, Ed M.DKKER, New York.

[69] Giles, C.H. Smith, D & Huitson, A. (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science, 47, 755-765.

[70] Gourdon, R. (1997), Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols, Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, 1997, 223 p, n°94-0404/3A.

[71] Hinz, C. (2001), Description of sorption data with isotherm aquations, Geoderma 99 (3-4) :225-243.

[72] Hamdaoui, O & Naffrechoux, E. (2007), Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters. Journal of Hazardous Materials.

[73] Irving Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part i , solids. The American Chemical Society, 38 (11) : 2221-2295, 1916.

[74] Kenneth, R.Hall, Lee, C Eagleton, Andreas Acrivos, and Theodore Vermeulen. Pore- and solid-diffusion Kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. Industrial & Engineering Chimestry Fundamentals, 5(2) :212-223,1966.

[75] U, Freundlich. Die adsorption in lusungen. PHYSICAL CHEMISTRY, 57 :385-470,1906.

[76] Gucyc, M. Richardson, Y. Kafack, F.T, & Blin, J. (2014). High efficiency activated wastewater : Journal of environmental chemical cnginccring 2 (1), 273-281. DOI : http://doi.org/101007/s10450-017-9929-7.

[77] Ghali,S. Etude de la carbonisation d'un précurseur végétale, les noyaux d'olives, Utilisation dans le traitement des eaux (2008).

[78] Benamraoui, F. Elimination des colorants cationique par des charbons actifs synthétisés àpartir des résidus de l'agriculture (2014).

[79] J.C.Saurin, Place des colorations dans la prise en charge des néoplasies colorectales, Gastroen. Clin. Biol. 33 (2009) 1.6.

[80] I.Othman, R.M.Mohamed, I.A.Ibrahim, M.M.Mohamed, Synthesis and modification of ZSM-5 With manganese and Tanthanum and their effects on decolorization of indugo carmine dye, Appl.Catal.A.299 (2006) 95-102.

[81] K.Ikeda, Y.Sannohe, S.Araki, S.Inutsuka, Intra-aterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopie diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine, Endoscopy, 14 (1982) 119-123.

[82] W.F.Kennedy, K.Wirjoatmadja, T.J.Akamatsu, J.J.Bonica, Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmine, J.Urology100 (1968) 775-778.

[83] B.Sadeghi, M.Mangeli Hydrothermal Synthesis of nano cavities of Al-MCF for adsorption of indigo carmine from aqueous solution. Chemistry Department, Islamic Azad university, Yazd Brunch, Yazd 89195-155, Iran (2014).

[84] Ghali.S. Etude de la carbonisation d'un précurseur végétale, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux (2008).

[85] Nait Merzoug.N. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de pollution organique (2014).

[86] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbentfor removal of methylene blue, J. Hazard. Mater. 162 (2010) 939-994.

[87] A. E. Ofomaja. Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre : effect of fibre dose. Biochem. Eng. J. 40 (2008) 8-18.

[88] R.C.Pattersen, "chemistry of slide wood", advences in chemistry series(2007) Waschington D.C.ED.R.M.Rowell, 35-126 (1984).

[89] B.L.RIDLEY,M.A.ONeill,D.Mohnen,phytochemistry,57:929-967 (2001).

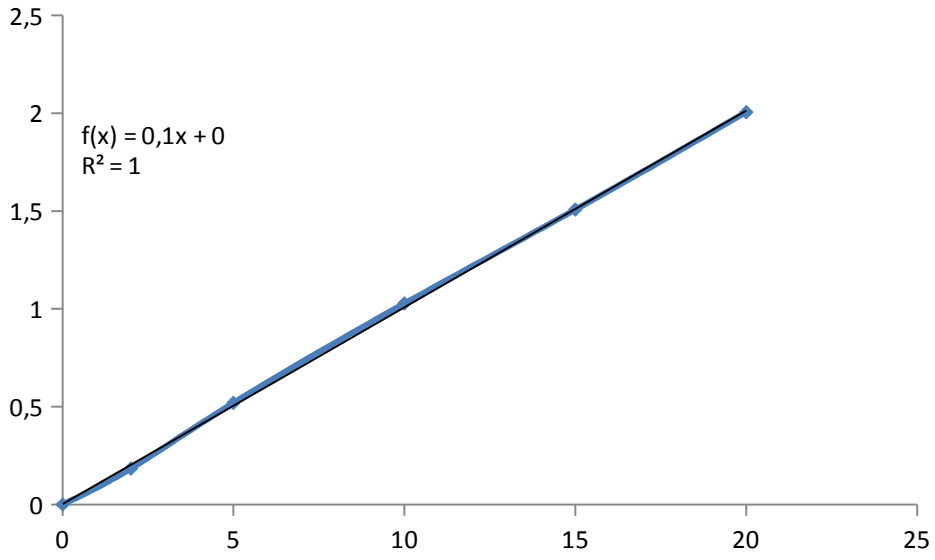
[90] A.K. Patil, V.S. Shrivastava, Alternanthera bettzichiana plant powder as low cost adsorbent for removel of congo red from aqueous solution, Int. J. Chemtech Res. 2 (2010) 842-850.

[91] Z. hardryari et al Experimental stady of methylene bleu adsorption from aqueous solutiononto carbon nano tube I.J. of Wat. Res. and Environ. Engineering V 2 (2) **(2010)**16-28.

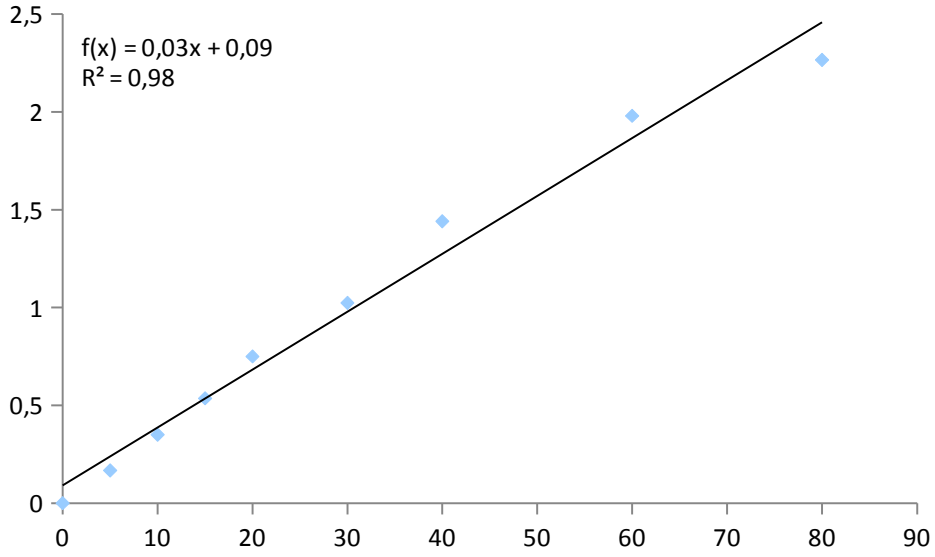
.

ANNEXE

courbe d'étalonnage du bleu de méthylène :



Coube d'etalonnage de l'indigo carmine :



TEST DE L'ACIDE 1-HYDROXYHEXADECYLENE-1,1-DIPHOSPHONIQUE DANS LE TRAITEMENT D'EFFLUENT AQUEUX PAR EXTRACTION LIQUIDE LIQUIDE DU FER(III)

HAMAD[1*] T, ATTOU[2] M, ALIBOUHOUN[3] M, BOUCHRIT[4] A.

[1,4] Institut de chimie industrielle, faculté des sciences de l'ingénieur, université de Blida. Algérie.

[2,3]centre de recherche de Draria. Algérie.

[*]e-mail :aminamouter@yahoo.fr

De nombreuses industries de transformation physico-chimique de la matière, telles que les industries agroalimentaires, papetières et nucléaires sont génératrices de quantités importantes d'effluents aqueux contenant diverses espèces chimiques qu'il est nécessaire de traiter avant le rejet afin de limiter leurs effets polluants pour l'environnement.

C'est pourquoi on a souvent recours aux différentes méthodes d'extraction telle que l'extraction liquide-liquide, pour la séparation, la purification et la concentration de ces métaux. Les composés organophosphorés à longues chaînes hydrocarbonées tels que les acides diphosphoniques, sont d'excellents agents complexant des ions métalliques utilisés dans l'extraction des minerais contenant des métaux rares et le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds.

C'est dans ce cadre que se situent les principaux objectifs de ce travail, où nous nous proposons de tester l'acide 1-hydroxyhexadécylène-1,1-diphosphonique(HPHPA) pour l'extraction liquide-liquide du fer(III) par la méthode classique.

Mots clés : extraction liquide liquide, acides diphosphoniques, fer(III).

1. INTRODUCTION

La maîtrise de l'extraction est un domaine lié au développement des différents agents extractants. Parmi ces substances les composés organophosphorés à longues chaînes hydrocarbonées tels que les acides diphosphoniques, sont d'excellents agents complexants des ions métalliques.

Dans le but d'optimiser l'extraction liquide-liquide du fer(III) par l'acide HPHPA, nous avons procédé à une étude paramétrique en tenant compte de la composition de la phase organique et aqueuse ainsi que de l'acidité du milieu d'extraction. Cette étude nous a permis de déterminer les conditions optimales d'extraction qui permettraient d'obtenir d'excellents rendements d'extraction sans avoir recours à l'utilisation de larges excès de l'agent extractant.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

Application des acides 1-hydroxyhexadécylène-1,1-diphosphonique(HPHPA) :

***variation du temps d'agitation**

Nous avons réalisé des extractions à différents temps d'agitation. Les concentrations du fer et de l'extractant sont fixées.

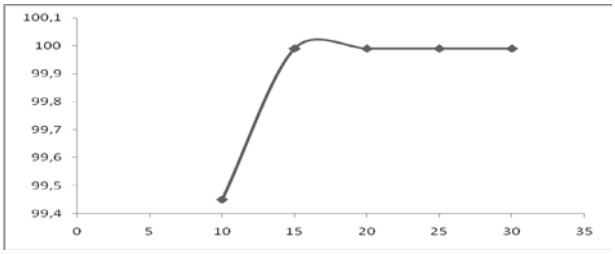


Figure 1**:** evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation (HPHPA)

La figure 1 montre que l'équilibre est atteint à partir de 15minutes d'agitation.

Ce temps sera adopté pour toutes les opérations d'extraction qui vont suivre.

*** variation de la concentration de l'extractant :**

L'extraction du fer est réalisé en milieu acide en ajoutant de l'acide chloridrique afin d'obtenir un milieu à 0.02M. La concentration de l'extractant et varié et celle du fer fixé à 837.6 ppm

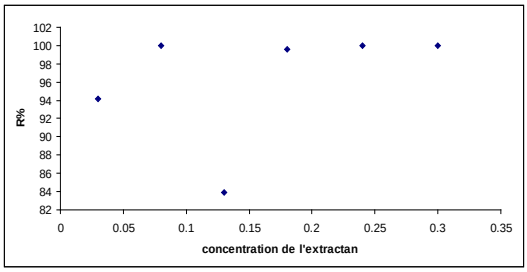


Figure 2: évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'HPHPA

La figure 2 montres que dans le cas de l'HPHPA, l'extraction augmente pour atteindre un maximum dans une gamme de concentration en extractant de 0.03-0.08M.au delà le rendement d'extraction devient pratiquement constant. Il est donc préférable de travailler avec des concentrations élevées en extractant pour mieux charger la phase organique de métal à extraire.

*** variation de la concentration du fer III :**

L'extraction Du fer est réalisé en milieu acide, la concentration du fer et variée et celle de l'extractant fixée à 0.24M.

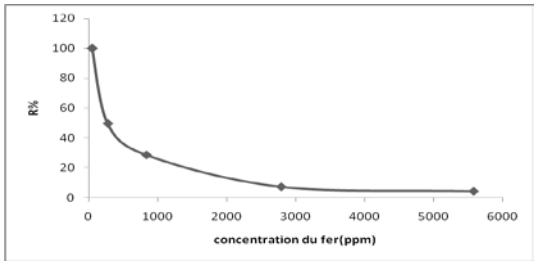


Figure 3: évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration Du fer (HPHPA)

La figure 3 montre que l'extraction par l'HPHPA atteint un maximum de 99.99 % pour une concentration en fer de 837.6 ppm, au delà, le rendement diminue pour se stabilisé à la concentration de 2792 ppm de fer. Il est donc préférable de travailler à un rapport extractant/métal=0.24/0.015=16.

***variation de l'acidité du milieu**

Nous avons varié la concentration de l'acide chloridrique dans la solution de fer et maintenu la concentration de l'extractant ainsi que celle du fer constante.

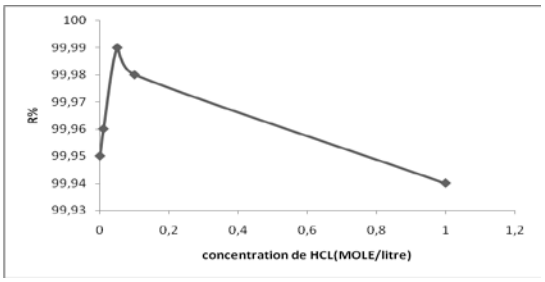


Figure 4: évolution du rendement d'extraction en fonction de [HCl] (HPHPA)

La figure 4 montre que l'extraction atteint un maximum pour connaitre une diminution au delà de ce dernier. .cela peut être expliqué par le fait que le milieu acide favorise la libération des ions ferriques dans la solution aqueuse. . De plus, l'augmentation de la concentration de l'acide provoque un recule d'ionisation de l'extractant, ce qui diminue son pouvoir d'extraction.

3. CONCLUSION

L'acides élaboré peut complexer et extraire, les ions de fer (III) avec des rendements assez élevés qui peuvent atteindre les 99 %, et ce à partir d'un milieu acide à pH≥2. Dan les cas où l'extraction s'effectue à un pH de la solution inferieur à 2, les rendements d'extractions diminuent à cause du recule de l'ionisation de l'extractant.

REFERENCES

[1] Cusack R.W., Glatz D.J., Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems.Chem Eng 1996; July: 94-103

[2] Cusack R.W., Solve Waste Water Problems with Liquid/Liquid Extraction, Chem Eng Prog (1996) 56-63.

[3] Kertes A.S., King C.J., Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids, Biotechnol Bioeng (1986), 28: 269-282.

[4] Kentish S.E., Stevens G.W., Innovation in Separation Technology for the Recycling and re-Use of Liquid Waste Streams, Chem Eng J 2001; 84: 149-159.

[5] Malmary G., Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Institut National Polytechnique de Toulouse (1995).

[6] Mourgues J., Maugenet J., VIGNE H., Les Eaux Résiduaires des Cuves de Vinification et Récupération de l'Acide Tartrique dans les Solutions Alcalines de Détartrage des Cuves, Ind Alim Agri 1970 ; 87(12) : 1535-1541.

[7] Myrtil Celestine D., Parfait A., HPLC Determination of Organic Acids in Sugar-cane and its Industrial by Products, Int Sugar J (1988); 28-32.