

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجيلالي بونعامه خميس مليانة

Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de la Technologie



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention d'un diplôme de Master en Sciences et Génie de l'environnement

Spécialité: Génie des Procédés de l'Environnement

Thème :

Étude de l'adsorption d'un colorant textile sur un adsorbant végétal activé par H_3PO_4

Devant le jury composé de :

Directeur du mémoire : Mr N. BOUDECHICHE

Présidente : Mme T. HAMAD

Examinatrice : Mme C. MESLI

Présenté par :

M^{elle} : HATTOU Fatima

M^{elle} : TAEIB Asma

Année universitaire : 2020 / 2021

REMERCIEMENTS

TOUT D'ABORD NOUS TENONS À REMERCIER **ALLAH LE TOUT PUISSANT ET MISÉRICORDIEUX**, QUI NOUS A DONNÉ LA FORCE ET LA PATIENCE D'ACCOMPLIR CE MODESTE TRAVAIL.

ON SECOND LIEU, NOUS EXPRIMONS NOS PLUS VIFS REMERCIEMENTS À NOTRE ENCADRANT **M. BOUDECHICHE**

, POUR L'ORIENTATION, LA CONFIANCE, LA PATIENCE QUI A CONSTITUÉ UN APPORT CONSIDÉRABLE SANS LEQUEL, CE TRAVAIL N'AURAIT PAS PU ÊTRE MENÉ AU BON PORT. QU'ELLE TROUVE DANS CE TRAVAIL UN HOMMAGE VIVANT À SA HAUTE PERSONNALITÉ.

NOS VIFS REMERCIEMENTS VONT ÉGALEMENT AUX MEMBRES DU JURY POUR L'INTÉRÊT QU'ILS ONT PORTÉ À NOTRE TRAVAIL EN ACCEPTANT DE L'EXAMINER ET DE L'ENRICHIR PAR LEURS PROPOSITIONS.

ENFIN, NOUS TENONS ÉGALEMENT À REMERCIER TOUTES LES PERSONNES QUI ONT PARTICIPÉ DE PRÈS OU DE LOIN À LA RÉALISATION DE CE TRAVAIL.

Dédicace

Je tiens tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

A mon père bien-aimé pour son amour, ses efforts et son soutien.

A ma chère mère qui m'a toujours entouré de son soutien et de son affection, pour sa tendresse, sa présence irremplaçable et son amour sans faille, j'espère qu'un jour je pourrais leur rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi. Que Dieu leur prête santé et longue vie.

A mes sœurs : Zahra, Salima, Chafiq et Nesrine pour leur grand soutien et leur aide précieuse, qu'elles trouvent ici l'expression de ma haute gratitude.

A mon frère adorable Abderrazak et sa femme Assia.

A mes meilleurs amis Kawther, Khawla et Philips team qui auront toujours une place à part dans mon cœur et pour tous les précieux moments passés ensemble.

A ma binette Fatima qui était mon compagnon dans ce travail, j'apprécie vraiment son travail acharné

A big thanks for myself for handling this for too long

Que ce travail soit le témoignage de mon profond amour, gratitude et mon éternelle reconnaissance

Asma

Dédicaces

Je tiens tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

C'est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail aux personnes les plus chères au monde, mes chers parents pour leur amour

Et bonté et que sans eux je n'aurais jamais pu atteindre mon objectif

Dieu me les garde.

À moi-même, je me souhaite de réussir et que Dieu me protège

À Ma sœurs KHawla et warda, Très chers proches à mon cœur que je les aime beaucoup.

À mon chat Minouche il me manque tellement j'espère qu'il va bien

À ma collègue Asmaa, nous avons passé un bon moment, que Dieu continue notre amitié

À Mes amis : Nawal, et Kenza, j'apprécie grandement votre aide et votre soutien, ainsi que le laboratoire De Génie des procédés, et de la chimie

Merci à tous ceux qui m'ont aidé et soutenu. Je m'excuse si j'ai oublié et ne l'ai pas mentionné

Et bonne chance

À toute la promotion 2020 – 2021 De Génie des procédés.

Fatima

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو إجراء دراسة لظاهرة امتزاز صبغة النسيج الأنيونية (Direct Red 227) على الكربون المنشط الجديد المعتمد على نوى ziziphus jujuba الذي تم تنشيطه بواسطة H_3PO_4 . تم إجراء سلسلة من التجارب مع المعلمات المختلفة لمعرفة تأثيرها على كفاءة الإزالة مثل وقت التلامس ، ودرجة الحموضة الأولية للمحلول ، وجرعة الكربون المنشط ، وتركيز الصبغة الأولي ودرجة الحرارة.

تم تمثيل نموذج Langmuir ($q_{max}= 182,45 \text{ mg/g}$) بشكل جيد من خلال متساوي الامتزاز وتم وصف الخواص الحركية بشكل جيد بواسطة نموذج الدرجة الثانية الزائف ($R^2 \sim 2$). ومع ذلك ، فإن آلية نقل الصبغة لا تقتصر على مرحلة الانتشار داخل الجسيمات. بالإضافة إلى ذلك، تشير دراسة الديناميكا الحرارية إلى أن التفاعل تلقائي بطبيعته ماص للحرارة وفيزيائي.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الصبغة (Direct Red 227) ، الكربون النشط (نوى العناب)، الامتزاز الحراري، الامتزاز الحركي، الديناميكية الحرارية.

Résumé

L'objectif de cette étude était de réaliser une étude de phénomène d'adsorption du colorant textile anionique (Rouge direct 227) sur un nouveau charbon actif à base des noyaux de ziziphusjujuba activé par H_3PO_4 . Une série d'expérience des différents paramètres ont été menées pour voir leurs effets sur le rendement d'élimination telle que le temps de contact, le pH initial de la solution, la dose du charbon actif, la concentration initiale en colorant et la température.

Les résultats ont été adaptés des modèles isothermes, cinétiques d'adsorption et thermodynamiques. Le modèle de Langmuir ($q_{max}= 182,45 \text{ mg/g}$) était bien représentée l'isotherme d'adsorption et la cinétique est bien décrite par le modèle pseudo deuxième ordre ($R^2 \sim 1$). Cependant, le mécanisme de transfert du colorant n'est pas limité par l'étape de la diffusion intraparticulaire. De plus, l'étude thermodynamique indique que la réaction est spontanée, endothermique et de nature physique.

Mots clés : Adsorption, Colorant (Rouge direct 227), charbon actif (ziziphusjujuba) ; isotherme ; thermodynamique, cinétique.

Abstract

The aim of this work is to study the adsorption of the anionic textile dye (Direct Red 227) on a new activated carbon based on the nuclei of ziziphus jujuba activated by H_3PO_4 . A series of experiments with the different parameters were carried out to see their effects on the removal efficiency such as the contact time, the initial pH of the solution, the dose of activated carbon, the initial dye concentration and the temperature.

The results were adapted from isothermal, adsorption kinetics and thermodynamic models. The Langmuir model ($q_{max} = 182.45 \text{ mg/g}$) was well represented by the adsorption isotherm and the kinetics are well described by the pseudo second order model ($R^2 \sim 1$). However, the mechanism of dye transfer is not limited by the stage of intraparticle diffusion. In addition, the thermodynamic study indicates that the reaction is spontaneous, endothermic and physical in nature.

Keywords: adsorption, dye (Direct Red 227); activated carbon (Ziziphus jujuba); isotherm, Kinetic, thermodynamics

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclatures

Introduction Générale01

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1. Introduction03

I.2. Définition des colorants textiles03

I.3. Différents types des colorants textiles et Classification des colorants04

I.4. Utilisation des colorants textile04

I.5. Toxicité des colorants05

I.5.1. Toxicité des colorants textiles05

I.5.2. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile06

I.6. Méthodes de traitements des colorants textiles06

I.6.1. Méthodes physico-chimiques07

I.6.2. Procédés chimiques07

I.6.3. Méthode physique07

I.7. Conclusion08

Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption

II.1. Introduction9

II.2. Les type d'adsorption9

II.2.1. Adsorption Chimique9

II.2.2. Adsorption physique9

II.3. Description du mécanisme d'adsorption10

II.4. Facteurs influençant l'adsorption11

II.5. Les isothermes d'adsorption13

II.6. Classification des isothermes d'adsorption13

II.7. Modèles des isothermes14

II.7.1. Isotherme de Freundlich14

II.7.2. Isotherme de Langmuir.....	15
II.7.3. Modèle de Temkin	16
II.8. Cinétique d'adsorption	16
II.9. Modèles cinétiques d'adsorption	17
II.9.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)	17
II.9.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre	17
II.9.3. Modèle de la diffusion intra particule	18
II.10. Paramètres thermodynamique d'adsorption	18
II.11. Avantage et inconvénient	19
II.12. Conclusion	20

Chapitre III : Généralités sur le charbon actif

III.1. Introduction	21
III.2. Originedefabrication	21
III.3. Procédés de fabrication du charbon actif	22
III.3.1. Carbonisation.....	22
III.3.2. Activation	23
III.4. Caractéristiques du charbon actif	23
III.4.1. Les fonctions de surface	24
III.4.2. Texture du charbon actif	24
III.4.3. Surface spécifique.....	25
III.5. Les différentes formes du charbon actif.....	25
III.6. Les utilisations du charbon actif.....	26
III.7. Les travaux antérieurs sur l'élimination des colorants textiles	26
III.8. Conclusion.....	28

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

IV. 1. Introduction	29
IV.2. Choix du matériel végétal de l'adsorbant	29
IV.3. Préparation de CA à partir des noyaux de Ziziphus jujuba	29
IV.3.1. Premièrement de la matière première	29
IV.3.2. Préparation de CA	30
IV.4. Caractérisation du charbon actif.....	31
IV.4.1. Caractérisation physico-chimique	31

IV.5. IRTF	32
IV.6. L'adsorbats utilisé (Colorant)	32
IV.7. Mesure de pH	33
IV.8. Effet de la concentration initiale en colorant	34
IV.9. Effet de la température	34
IV.10. Etude de l'isotherme d'adsorption	34
IV.11. Régénération du charbon actif (Cycle de vie).....	34
IV.12. Conclusion	34

Chapitre V : Résultats et discussion

V.1. Introduction	35
V.2. Caractérisation du charbon actif	35
V.2.1. Caractérisation physico-chimique.....	35
V.2.1.1. Détermination du point de zéro charge du pH (pH_{pzc})	35
V.2.2. La courbe d'étalonnage	36
V.2.3. Spectroscopie infrarouge	36
V.3. Etude paramétrique	37
V.3.1. Effet du pH	37
V.3.2. Effet de la dose de CA préparé	40
V.3.3. Effet de la concentration initiale en colorant.....	40
V.3.4. Effet de la température	41
V.4. Etude de l'isotherme d'adsorption	42
V.4.1. Application des modèles aux données expérimentales	42
V.4.2. Résultats de la modélisation	45
V.5. Etude de la cinétique d'adsorption	47
V.5.1. Modèle de pseudo premier ordre	47
V.5.2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre	48
V.5.3. Modèle de la diffusion intra-particule	50
V.6. Etude Thermodynamique	52
V.7. Régénération du charbon actif (Cycle de vie)	54
V.8. Conclusion.....	55
Conclusion Générale	57
Références bibliographiques	

Figure I.1. Diagramme schématique du les types des colorants et les classifications	04
Figure II.1. Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide	11
Figure II.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al(1960)	14
Figure III.1. Diagramme schématique de la production du charbon actif.....	22
Figure III.2. Représentation schématique des différents types de pores	25
Figure IV.1. Présentation de l'arbre et noyaux de Ziziphus Jujuba.....	29
Figure IV.2 Montage à reflux pour d'activation chimique	30
Figure IV.3. Diagramme représente les étapes de préparation de charbon actif	31
Figure IV.4. Représentation de la 2D structure chimique le colorant Rouge direct 227	33
Figure V.1. Détermination du pH au point zéro charge.....	36
Figure V. 2. Spectres IR de charbon actif	37
Figure V.3. Etude de l'effet du pH de la solution sur le rendement d'élimination du RD .	38
Figure V.4. Etude de l'effet du pH de la solution sur le rendement d'élimination du RD .	39
Figure V.5. Le rendement d'élimination des différentes doses de charbon actif	40
Figure V.6. Le rendement d'élimination des différentes concentrations initiale	41
Figure V.7. L'influence du Température sur le rendement d'élimination	41
Figure V.8. Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir	42
Figure V.9. Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.....	43
Figure V.10. Isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin.....	44
Figure V.11. Isotherme d'adsorption selon le modèle de Dubinin-Radushkevich.....	44
Figure V.12. Isotherme d'adsorption du Rouge Direct sur le charbon actif	45
Figure V.13. Modèles cinétiques « pseudo-premier-ordre » effet de la dose du charbon ...	47
Figure V.14. Modèles cinétiques « pseudo-premier-ordre » effet de pH.....	48
Figure V.15. Modèles cinétiques « pseudo-deuxième-ordre » la dose du charbon actif	48
Figure V.16. Modèles cinétiques « pseudo-deuxième-ordre » effet de pH.....	49
Figure V.17. Modèles cinétiques « diffusion intra-particule » La dose du charbon actif.....	50
Figure V.18 : Modèles cinétiques « diffusion intra-particule » pH initia	51
Figure V.19. Représentation de $\ln(\rho K_d)$ en fonction de la température (1/T)	52
Figure V.20. Le rendement d'élimination des différents de nombre de cycle	54

Tableau I.1. Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin.....	05
Tableau I.2. Procédés de traitement des effluents textiles	08
Tableau II.1. Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	10
Tableau III.1. Tailles des pores et surface spécifique des charbons actifs	24
Tableau IV.1. Caractéristique chimique de colorant employé.....	33
Tableau V.1. Constantes des différents modèles d'isothermes.....	45
Tableau V.2. Constante adimensionnel (RL) pour les différentes concentrations initiales.....	45
Tableau V.3. Résultats comparatives	46
Tableau V.4. Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption de colorant.....	49
Tableau V.5. Constantes de diffusion intra-particulaire	51
Tableau V.6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de RD par charbon actif.	53
Tableau V.7. Les résultats comparatifs	54

Lettres latines

A_T et b_T ,	: Constantes d'isotherme de Temkin
CA	: Charbon actif
C_0	: Concentration initiale du colorant (mg/L)
C_e	: Concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide en (mg/L)
H	: Taux d'humidité
k_{int}	: Constante de la diffusion intraparticule (mg/g.min ^{1/2})
K_L	: Constante de Langmuir (L/mg)
K_F	: Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption en (mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ .L ⁿ /g)
k_1	: Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre (mn ⁻¹)
k_2	: Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre (mg/g.min)
ε	: Potentiel de Polyanyi (J/mol)
T	: Température absolue en (°C)
n_F	: Paramètre énergétique de Freundlich, c.-à-d. l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant
pH_{PZC}	: pH au point zéro charge
q_e	: Capacité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
$q_{e \text{ exp}}$: Les valeurs des quantités adsorbées expérimentales (mg/g)
$q_{e \text{ théo}}$: Les valeurs des quantités adsorbées théorique (mg/g)
q_{max}	: Capacité d'adsorption maximale (mg /g)
q_s	: Constante de Dibinin-Radushkevich (mg/g)
q_t	: Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
E	: Energie d'adsorption
R	: Constante des gaz parfaits : 8,314 J/mol.K
R_e	: Rendement d'élimination à l'équilibre (%)
R_t	: Rendement d'élimination à l'instant t (%)
R^2	: Coefficient de régression
t	: Le temps (min)
V	: Volume de la solution (L)
ρ_{app}	: Masse volumique apparente (g/cm ³)
λ_{max}	: Longueur d'onde maximale (nm)
ρ_{eau}	: Masse volumique de l'eau (Kg/m ³)

Abréviation

Abs	: Absorbance
RD	: Rouge direct 227
DCO	: Demande chimique en oxygène (mg/L)
T	: Température absolue (K)
ΔH	: Variation de l'enthalpie (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)

ΔG	:	Variation d'énergie (J.mol ⁻¹).
ΔS	:	Variation de l'entropie (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
BET	:	Braunauer, Emmett et Teller
MEB	:	microscope électronique à balayage

Introduction Générale

En raison du grand développement que le monde connaît depuis la fin des années 90 dans le domaine de l'industrie, ce dernier atteint de nouveaux sommets, mais le coût que nous paierons dans un avenir proche sera certainement prohibitif. Une des conséquences de cette croissance rapide est la perturbation de l'environnement avec un problème majeur de pollution.

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agro-alimentaire, etc.) qui consomment de grandes quantités d'eau. Et l'utilisation de colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont toxiques et sont responsables de la coloration de l'eau [1].

Les réglementations concernant l'évacuation des eaux usées sont également de plus en plus strictes et les fabricants sont tenus de traiter les eaux usées. De plus, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent présenter des facteurs de risque pour notre santé et nuire à notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact important sur la population. En effet, les effluents colorés sont perçus par le grand public comme contaminés et dangereux, alors que cette couleur n'est généralement pas toxique, dans la norme autorisée. Il est donc essentiel de réduire au maximum la contamination en mettant en place un système de traitement adapté [1].

De nombreuses méthodes et techniques de traitement qui peuvent être utilisées pour éliminer les pigments des eaux usées sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Parmi ces méthodes de traitement, l'absorption reste l'une des plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa facilité d'utilisation. Il est reconnu que le coût est un paramètre important pour l'application de cette méthode, par conséquent, ces dernières années, de nombreux chercheurs se sont de plus en plus intéressés à l'utilisation d'adsorbants qui seront efficaces et peu coûteux [2].

L'objectif de la présente étude est de valoriser des matériaux locaux en l'occurrence *Ziziphus Jujuba* dans l'élimination de rouge Direct 227.

Notre travail porte sur le traitement des noyaux *Ziziphus Jujuba* par H_3SO_4 et la préparation du charbon actif à base de la même matière. Cette transformation va permettre d'oxyder surtout les fonctions de surfaces ce qui permet à des molécules de

s'adsorbent électivement. Ce charbon actif sera testé dans l'adsorption batch du rouge direct 227 qui est largement utilisé dans l'industrie textile.

Ce travail de thèse présenté dans ce mémoire est organisé en deux parties :

La première partie comprend la synthèse bibliographique subdivisée en trois chapitres:

- Chapitre I a été consacré à une étude sur les colorants d'une manière générale qui rassemble des données essentielles et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption.
- Chapitre II certaines généralités sur l'adsorption, ses types, son mécanisme et les différents modèles décrivant ses équilibres.
- Chapitre III certaines généralités sur les adsorbants ont été définies, leurs types, leurs procédés de fabrication et leurs propriétés

La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale, elle est, à son tour, organisée en deux chapitres :

- Chapitre IV présente la description du matériel et des méthodes expérimentales pour la réalisation pratique de cette étude. Tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ont été regroupés et interprétés avec détails
- Chapitre V une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats de cette étude ainsi que certaines perspectives à envisager pour compléter ce travail.

Chapitre I :
Généralités sur les colorants

I .1 Introduction

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire où ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base des minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra ou le bleu égyptien. Ensuite, à partir du 17^{ème} siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'aujourd'hui, en citant quelques colorants et leur date de création : mauvéine 1856, magenta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines. [1]

Dans ce chapitre, nous allons présenter des données bibliographiques sur différents types de colorants .nous exposerons également les problèmes de pollution, problèmes de l'environnement et de santé que peuvent engendrer ces substances.

I .2 Définition des colorants textiles

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés « Chromophores » qui sont des groupements, tels que : C=O, C=S, -C=N, -N=N, N=O, -NO₂, les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes. [2]

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 lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. [3]

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation 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 lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. [4]

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation. [3]

I .3 Différents types des colorants textiles et Classification des colorants

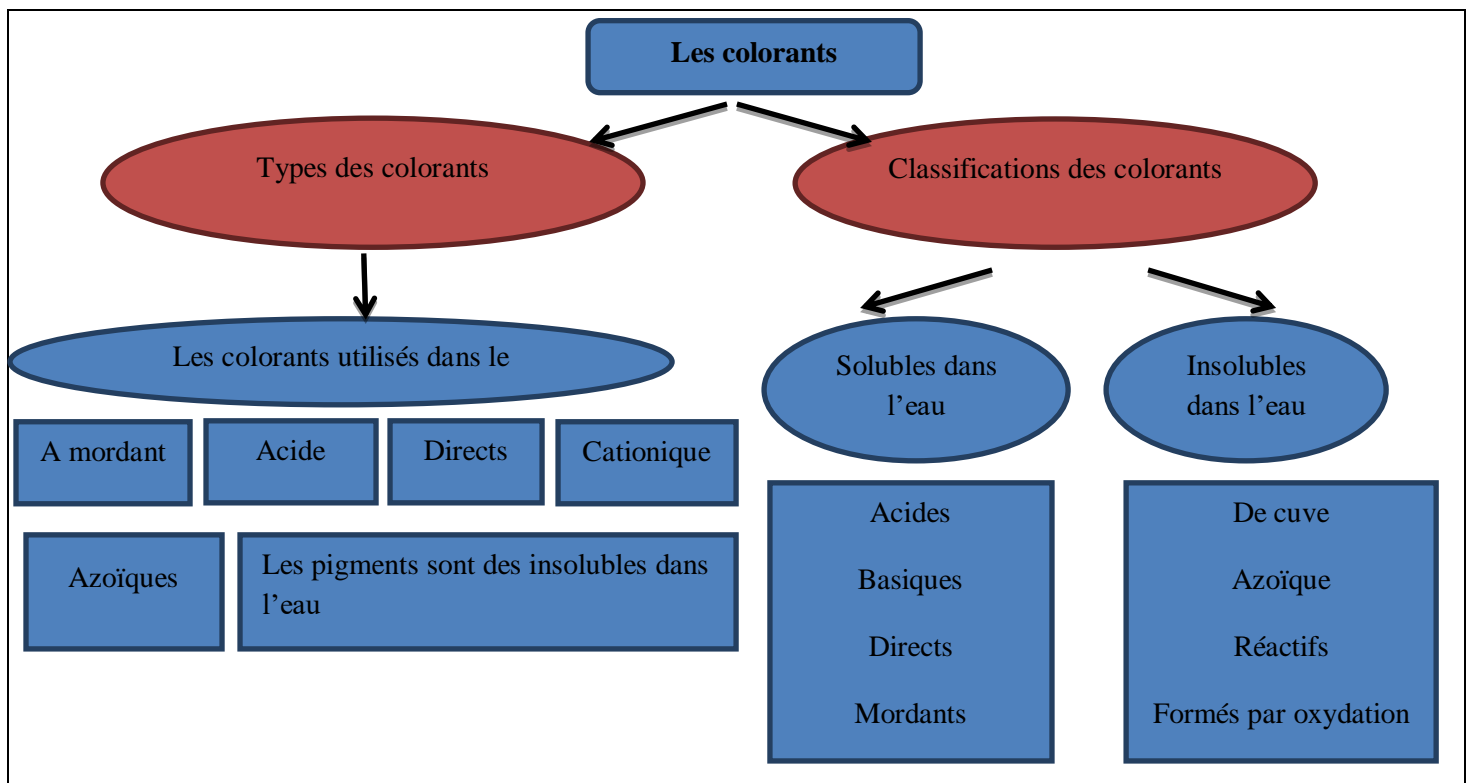


Figure I.1. Diagramme schématisé des types des colorants et des classifications [1][5] [6]

I .4 Utilisation des colorants textile

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement : [4].

- ✓ pigments (industrie des matières plastiques)
- ✓ Encre, papier (imprimerie)
- ✓ colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire)

- ✓ pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- ✓ colorants capillaires (industrie des cosmétiques)
- ✓ colorants capillaires (industrie des cosmétiques)
- ✓ carburants et huiles (industrie automobile,...)
- ✓ colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical.

I .5 Toxicité des colorants

I .5.1 Toxicité des colorants textiles

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait donc être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le tableau I-1 présente, les différentes classes de la toxicité en fonction de la dose létale.[3]

Tableau I .1: Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin. [3]

Dose orale probablement mortelle	Classe de toxicité
Moins de 5 mg/kg	Très peu toxique
De 5 à 50 mg/kg	Légèrement toxique
De 50 à 500 mg/kg	Modérément toxique
De 500 à 5000 mg/kg	Très toxique
De 5 000 à 15 000 mg/kg	Extrêmement toxique
Plus de 15 000 mg/kg	Super toxique

I.5.2 Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements. Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés. [4]

I .6 Méthodes de traitements des colorants textiles

La pollution de l'environnement est l'un des problèmes majeurs dans le monde, les industries constituent la première source de pollution y compris l'industrie textile. Cette dernière génère plus de 28.104 tonnes de colorants annuellement dans le milieu naturel. D'après le rapport publié en 2002 par CAR/PP, l'Algérie est dotée de 39 entreprises dans le secteur de textile, et consomme 40.12 tonnes de colorants et pigments/an, 16356 t/an de matières auxiliaires et une quantité d'eau dépassant 4.8 millions t/an. Ce qui génère des rejets volumineux et chargés. Cependant, selon les données publiées par la même référence, 30 % des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70 % réalisent le rejet sans épuration préalable. Comme nous l'avons vu précédemment, une quantité plus ou moins importante de colorant est déversée dans les eaux de rejets sans aucun traitement préalable ou par manque d'affinité avec les surfaces à teindre, ce qui nécessite un traitement utilisant une ou des méthodes de dépollution adaptée. D'une part ce traitement permet de réduire les paramètres écologiques : DCO, DBO₅, COT, les composés organon-halogénés adsorbables, la température, le pH et d'autre part la diminution de la concentration du colorant. D'une manière générale, les colorants doivent être séparés et éliminés des rejets selon des méthodes incluant : les méthodes physiques, les méthodes chimiques et les méthodes biologiques. [7]

I .6.1 Méthodes physico-chimiques

- **Coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [8],[9]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires. [10]

I .6.2 Procédés chimiques

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans les procédés chimiques. Ces derniers sont généralement appliqués pour le traitement des organiques dangereux présents en faible concentration, en prétraitement avant des procédés biologiques. En effet, l'oxydation partielle des polluants produit des molécules pouvant être biodégradables. Ils peuvent être également appliqués au traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post traitement pour réduire la toxicité aquatique. Ces procédés ayant la propriété de minéraliser partiellement ou totalement de nombreux composés organiques, sont basés sur l'irradiation UV de l'eau à traiter en présence d'eau oxygénée (H_2O_2/UV), d'ozone (O_3/UV) ou d'une combinaison des deux ($O_3/H_2O_2/UV$) qui peut en améliorer l'efficacité [11]

I .6.3. Méthode physique

- **Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [12], mais l'osmose inverse reste la plus

répandue [13]. La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran"[14]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension. [15]

- **Adsorption sur charbon actif**

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur [18], mais il reste très onéreux. Des recherches ont opté pour valoriser ou utiliser certaines matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'élimination des colorants par adsorption [16]. Le tableau I.2 résume les différents procédés de traitement utilisés dans les stations d'épuration :

Tableau I.2 Procédés de traitement des effluents textiles. [1][15]

Procédés Physiques	-Adsorption	-Charbon actif -Zéolite -Fibres -Microfiltration
	-Techniques membranaires	-Ultrafiltration -Nano filtration -Osmose
Procédés Chimiques	-Hydrogénation catalytique	-NaHPO ₄ 2H ₂ O -H ₂ O ₂
	-Techniques d'oxydation avancée	-Ozonation -Photocatalyse
Procédés physico-chimiques	-Coagulation-Floculation	-Al ₂ (SO ₄) ₃ .14H ₂ O -Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O
	-Electrocoagulation	-Electrode Fe ⁺² , Al ⁺³

I .7. Conclusion

Il ressort de cet aperçu bibliographique que la pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets, ceux de l'industrie de textile, chargés en colorants, sont responsables des nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables. Il explique aussi Les types de colorants, les dommages qu'ils causent à l'homme, à la nature et les méthodes de traitements des colorants textiles ; sachant que le procédé d'adsorption est le traitement plus utilisé pour l'élimination des colorants.

Chapitre II :
Généralités sur le phénomène
d'adsorption

II.1. Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation). [17]

II.2. Les type d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique. [18]

II.2.1. Adsorption Chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) est un phénomène d'adsorption qui est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal.mol⁻¹ contre quelques Kcal.mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption. [18]

Le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique. [18]

II.2.2. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuée à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée afin de maintenir l'électro-neutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou

de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est facilement réversible, elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent. [19]

La différence entre la chimisorption et la physisorption se ramène à une différence entre les types de forces, donc ses liaisons qui retiennent les molécules de liquide à la surface du solide. L'adsorption physique peut être illustrée par l'adsorption d'hydrocarbures sur le charbon actif ou le gel de silice. L'adsorption chimique peut être illustrée par l'adsorption de l'azote par le fer. Ces deux types d'adsorption peuvent d'ailleurs être observés dans l'adsorption d'un même gaz par certains adsorbants. L'intérêt de l'adsorption chimique réside surtout dans ses relations avec la catalyse. En effet, l'une au moins des substances entrant dans une réaction catalytique, se fixe ordinairement sur le catalyseur par adsorption chimique. [19]

L'adsorption physique nette ne met en jeu aucune activation et est donc rapide, par contre la chimisorption est en général lente et présente une énergie d'activation dans plusieurs cas. La physisorption se manifeste à des températures n'excédant pas trop le point d'ébullition de l'adsorbat, tandis que la chimisorption peut s'exercer à des températures plus élevées. [19]

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

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. La figure (II.1.) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide

- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté (molécules de la Phase liquide) de la solution à la surface externe des particules. [20]
- Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

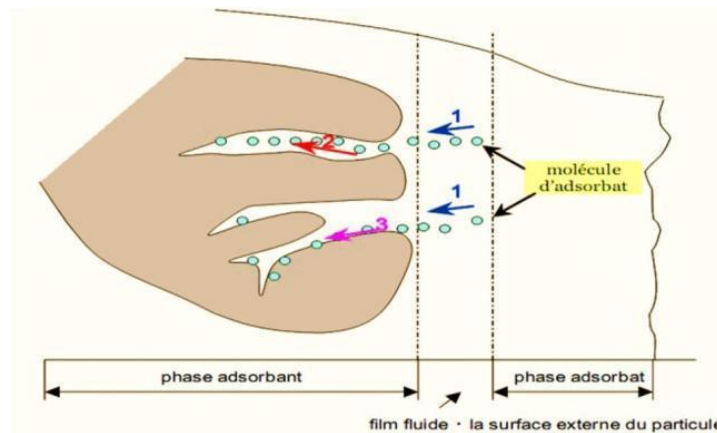


Figure II.1. Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1- diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface. [20]

II.4. Facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant[21]. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

❖ Température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). [22]

❖ La concentration

Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, et on observe alors qu'avec

l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.[21]

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse. [21]

❖ **La nature de l'adsorbant**

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. [21]

Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau. [21]

❖ **La nature de l'adsorbat**

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne). [22]

❖ **Influence du pH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. [22]

❖ **Surface spécifique**

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale.[24]

❖ Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. [24]

II.5. Les isothermes d'adsorption

La quantité d'adsorption fixée à une température donnée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ». Dans le cas des solutions en contact avec un solide, on s'intéresse à la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, la capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre. [25]

II.6. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et Coll. ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Figure II.2).[26]

- ❖ **Type S:** indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant. [27]
- ❖ **Type L:** Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche. [27]
- ❖ **Type H:** ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale. [27]
- ❖ **Type C:** ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage. [27]

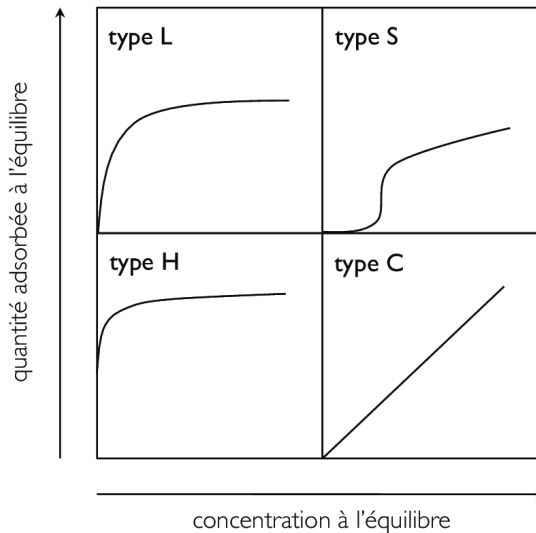


Figure II.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al(1960).[27]

II.7. Modèles des isothermes

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ...) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) . Parmi les modèles d'isotherme les plus réponsus [28], on cite :

II.7.1. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents).[28]

Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante [28]:

$$q_e \equiv K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- Q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$).
- n : paramètre énergétique de Freundlich, c.-à-d. l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.
- C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide (mg/L).

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en coordonnées logarithmiques selon :

$$\log .q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \text{ (II.2)}$$

Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet. [28]

La représentation de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$: est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat. [28]

II.7.2. Isotherme de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption d'un soluté à la surface d'un solide ; qui est liée à la couverture des sites d'adsorption par une monocouche ; C'est un modèle simple qui est basé sur les conditions suivantes [29]:

- ❖ Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- ❖ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule.
- ❖ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. [29]

L'équation modélisant l'adsorption est donnée par la formule (II.3)

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ (II.3)}$$

Avec :

- q_{\max} : représente la capacité maximale d'adsorption (mg /g).

- K_L : constante de Langmuir (L/mg).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante[29]:

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

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{II.5})$$

Le facteur adimensionnel R_L est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est dit favorable si : $0 < R_L < 1$, défavorable si : $R_L > 1$; linéaire si : $R_L = 1$ et irréversible si : $R_L = 0$.

II.7.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin a été proposée en 1940. Elle repose sur les hypothèses suivantes[30]:

- ❖ Formation de plusieurs couches successives de molécules sur l'adsorbant.
- ❖ la surface de l'adsorbant est plane.
- ❖ il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- ❖ la chaleur d'adsorption de la 1ère couche est uniforme.
- ❖ la chaleur d'adsorption des couches suivantes est assimilée à la chaleur de liquéfaction.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de Temkin est la suivante :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln(A_T C_e) \quad (\text{II.6})$$

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln(A_T) + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln(C_e) \quad (\text{II.7})$$

Avec b_T (J mol⁻¹) et A_T (L mg⁻¹) sont des constantes d'isotherme de Temkin. En outre, T est la température absolue en K et R la constante des gaz parfaits : 8,314 J/mol.K. [30]

II.8. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle. En effet, il est admis que l'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon un processus comportant 03 étapes: [31]

- 1) Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant.
 - 2) Le transfert de masse interne, impliquant la diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant vers les sites actifs.
 - 3) L'adsorption proprement dite. Généralement, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption dans le cas d'un solide poreux. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption.
- [32]

II.9. Modèles cinétiques d'adsorption

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse. Deux modèles cinétiques souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux. [33]

II.9.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante[33]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{II.8})$$

- k_1 : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (mn^{-1}) ;
- q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;
- q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation (II.7) donne la forme linéaire (II.9)[33]

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (\text{II.9})$$

II.9.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est donné par la formule (II.10). [34]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.10})$$

L'intégration de l'équation (II.9) donne la forme linéaire (II.11). [34]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.11})$$

- q_t : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).
- q_e : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- t : temps en minute (min).
- k_2 : constante de vitesse (mg/g.min).

II.9.3. Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante [35]:

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (\text{II.12})$$

Ou :

- k_{int} : La concentration de la diffusion intra particule en (mg/g.min).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

II.10. Paramètres thermodynamique d'adsorption

Pour évaluer l'effet de la température et déterminer la nature du procédé d'adsorption mis en jeu, trois grandeurs thermodynamiques sont calculées, à savoir la variation de l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°), de l'enthalpie standard (ΔH°) et de l'entropie standard (ΔS°). La variation de l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG°) permet d'évaluer la spontanéité de la réaction. Ainsi, si la valeur de (ΔG°) est négative, la réaction peut être considérée comme thermodynamiquement spontanée [33]. L'augmentation de la négativité des valeurs de (ΔG°) avec l'augmentation de la température implique une adsorption plus favorable aux températures élevées [36].

Du point de vue thermodynamique, l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°) est la quantité de chaleur émise ou absorbée durant le processus d'adsorption. Le signe de l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°) peut renseigner sur le type de la réaction, en effet, s'il est positif, la réaction est endothermique, s'il est négatif la réaction est exothermique. De même, la valeur de l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°) permet d'identifier le type du processus d'adsorption (chimique ou physique). La physisorption correspond à des valeurs absolues d'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°) comprise entre 2 et 30 kJ/mol, par contre la

chimi-sorption correspond à des valeurs comprises entre 40 et 200 kJ/mol. Pour ce qui est de l'entropie standard (ΔS°), elle permet de décrire le désordre à l'interface solide-liquide durant le processus d'adsorption. Ainsi des valeurs positives de l'entropie standard (ΔS°) démontre une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide durant le processus d'adsorption, une affinité entre adsorbant et adsorbat et enfin que le processus est spontané et irréversible [36]

Par contre des valeurs négatives impliquent une diminution du désordre à l'interface solide-liquide durant le processus d'adsorption [36]. Ces trois grandeurs sont déterminées comme suit:

$$\Delta G^\circ \equiv -RT \ln K_c \quad (\text{II.13})$$

La constante d'équilibre K_c est déterminée pour chaque température avec l'équation II.16 :

$$K_c \equiv \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{II.14})$$

Avec ;

- q_e : Quantité du soluté adsorbé par unité de poids d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}).
- C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la solution (mg.L^{-1})

L'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) sont calculées à partir de l'équation de Van'tHoff (II.15) [34]:

$$\ln K_c \equiv \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II.15})$$

Avec :

- R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mole.K) ;
- T : température absolue (K).

II.11. Avantage et inconvénient

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes. L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail. [37]

La physisorption est une technique non destructive. Elle trouve donc tout son intérêt, technique et économique, dans les applications d'épuration avec récupération de produits. [38]

On retiendra comme inconvénient principal la difficulté de détecter simplement le dysfonctionnement d'un adsorbant du fait de sa saturation, notamment sur les systèmes passifs.[38]

II.12. Conclusion

Plusieurs techniques sont employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels et dans les derniers temps, le procédé d'adsorption est bien connu et très utilisé dans les traitements des eaux usées car le développement des nouveaux matériaux adsorbants est plus sélectif.

Chapitre III :
Généralités sur le charbon actif

III.1. Introduction

Selon le Environmental Protection Agency des États-Unis rapport (États-Unis - EPA) en 1991, et en 1995, que l'adsorption sur la surface du charbon actif est la meilleure technologie disponible pour répondre à chacune des eaux souterraines, l'eau de surface des composés suivants: les solvants organiques, les hydrocarbures polycycliques, les chlorures des phénols, des pesticides, des polluants dissous des métaux lourds. [39-40]

Toute matière première organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif, mais seule quelques une se révèlent économiquement intéressantes. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendante des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. [40]

III.2. Origine de fabrication

L'utilisation du charbon remonte à l'antiquité. Dans le cadre de la médecine et du traitement des odeurs, les propriétés d'adsorption des charbons actifs ont été utilisées par les Égyptiens dans les années 1550 avant Jésus Christ. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable, la pétrochimie, l'agroalimentaire. [41]

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique d'origine végétale, animale ou minérale. [41]

❖ Origine végétale

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées : [42]

- Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco bagasse de canne à sucre.
- Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus lignite.

❖ Origine animale

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair. [42]

❖ Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe. [42]

III.3. Procédés de fabrication du charbon actif

Les procédés industriels de production de CA comportent généralement deux (02) étapes: la carbonisation et l'activation.

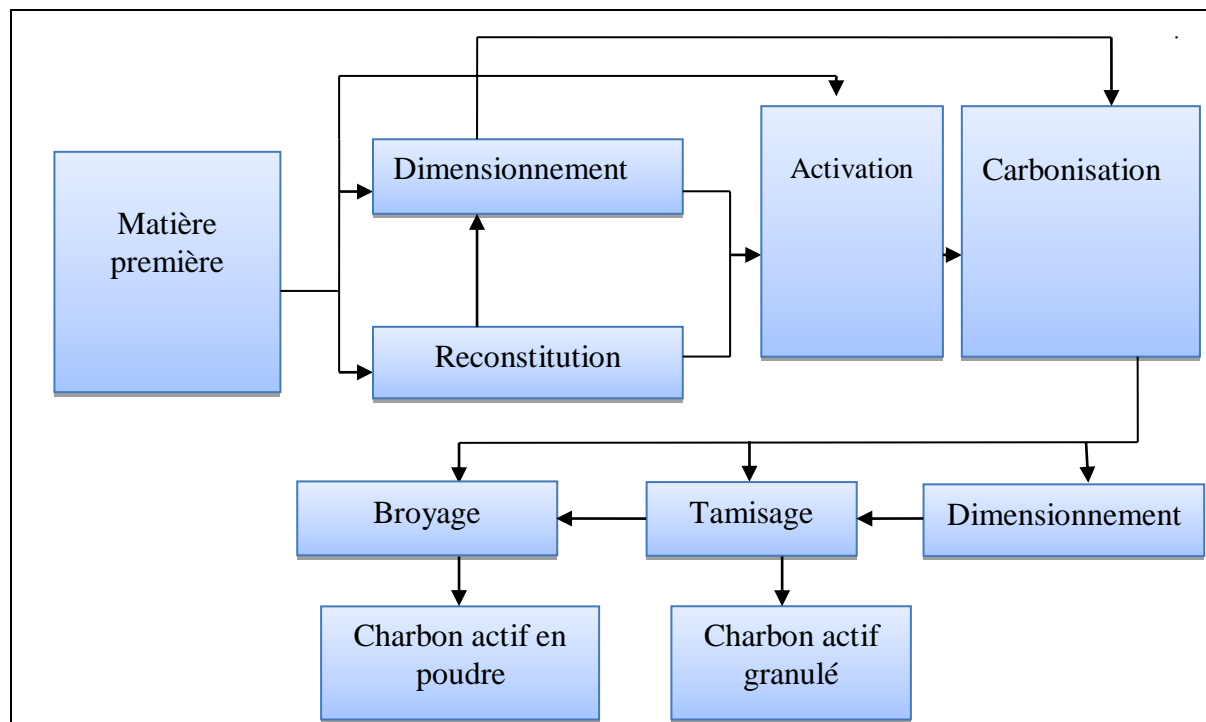


Figure III.1. Diagramme schématisé de la production du charbon actif.

III.3.1. Activation

L'activation permet de développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique. [43]

Les charbons actifs peuvent être synthétisés sous deux modes d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

❖ L'activation physique

Ce procédé effectuée par injection sous pression de vapeur d'eau, de gaz carbonique ou d'air appauvri en O₂[45], à haute température entre 800 et 1000°C à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Le contrôle de la température est un paramètre

important car au-dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine [44].

❖ L'activation chimique

L'activation chimique précède généralement la carbonisation du précurseur, elle consiste à imprégner le matériau avec un agent chimique, acide phosphorique[46], chlorure de zinc, d'acide sulfurique, ou d'une solution alcaline (NaOH ou KOH) [47], puis chauffé entre 400°C et 900°C.

La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Deux paramètres sont essentiels pour l'amélioration du volume des pores et de la distribution de la taille des pores du charbon actif, le premier est relié à la quantité d'agent chimique introduit dans le précurseur et le deuxième aux conditions opératoires de l'imprégnation (température, temps d'imprégnation) [44]. Puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. [48]

III.3.2. Carbonisation

La carbonisation est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène) pour l'élimination des atomes autres que le carbone (N, H, O, S) contenus dans la matière première de manière à obtenir un produit carboné solide, avec une microporosité rudimentaire qui pourrait ensuite être développée dans les processus d'activation. [43]

Ce processus est influencé par des facteurs externes (vitesse de chauffage température finale et temps de résidence à cette température) et d'autres paramètres liés uniquement de la nature de matériau de départ principalement la décomposition thermique de ses composants chimiques. [44]

Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une grande capacité d'adsorption, car elle donne des produits ayant une structure poreuse rudimentaire ne leur permettant pas d'être utilisés comme adsorbants sans une activation supplémentaire. [43]

III.4. Caractéristiques du charbon actif

La capacité d'adsorption des charbons est évaluée à partir de certains paramètres intrinsèques. Ce sont en général les groupes fonctionnels à la surface, la porosité et la surface

spécifique et la teneur en cendre. [49]

III.4.1. Les fonctions des surfaces

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface du charbon. Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence des groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH) et carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles

Les groupements carboxyliques et lacationique (ph-C=OO-ph') ont tendance à polariser la surface, La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés. [49]

III.4.2. Texture du charbon actif

Les charbons actifs sont composés de microcristaux élémentaires de graphite (graphène) assemblés selon une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment des pores dont la distribution de taille, présentée dans le Tableau (III.1), est généralement assez large.

Il est cependant possible de préparer des charbons actifs ayant une distribution de pores très étroite par des processus d'activation spécifiques. La structure poreuse très développée des charbons actifs leur confère une surface spécifique très importante pouvant dépasser 2000m² /g. [49]

Tableau III.1. Tailles des pores et surface spécifique des charbons actifs. [49]

	Micropores	Méso-pores	Macro-pores
Diamètre (Å)	Inférieur à 20	20-500	Supérieur à 500
Volume poreux (m ³ /g)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Surface spécifique (m ² /g)	100-1000	10-100	0.5-2

La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante. L'adsorption sur la surface des macro-pores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micros et les méso-pores. De plus, leur large distribution des tailles de pores entraîne une sélectivité faible pour l'adsorption de molécule de tailles différentes. Ces deux aspects de leur structure, associés à leur caractère

apolaire, en font des matériaux de choix pour l'adsorption de polluants organiques en phase aqueuse. [49]

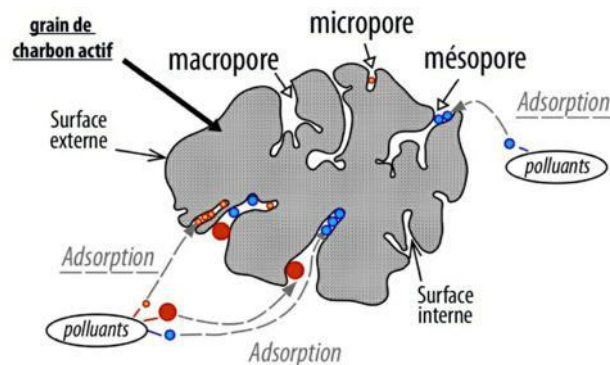


Figure III.2. Représentation schématique des différents types de pores.

III.4.3. Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en m^2/g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [50]

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des méso pores et des macros pores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore. [50]

III.5. Les différentes formes du charbon actif

Il existe différentes utilisations du charbon actif et de plus en plus variées (purification, dépollution, décoloration, récupération, protection, extraction...). Cette diversité accepte la diversité sous forme de charbon actif. En fonction des contextes d'applications envisagées et de la granulométrie, on distingue : les charbons actifs en poudre (CAP), les charbons actifs en grains (CAG) les charbons actifs en billes (CAB) et les charbons actifs en tissu (CAT). [49]

III.6. Les utilisations du charbon actif**❖ Industrie**

- Purification et catalyse pour un large gamme d'applications industrielles.
- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif). [51]

❖ Filtration

- Traitement de l'air dans les usines pour nettoyer les gaz d'échappement. [51]
- Traitement de l'eau potable, Purification de l'eau pour la consommation humaine dans les applications domestiques. Traitement des eaux résiduaires, abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives des eaux industrielles, des lixiviations des eaux résiduaires urbaines.

❖ Protection personnelle et collective

- Production d'équipements individuels (Filtres cigarettes) et collectifs de protection.
- Filtres utilisés dans la ventilation en circuit fermé (hôte de cuisine).

❖ Médical

- Traitement des intoxications et diverses pathologies par le charbon actif en poudre.
- Incorporation de tissus de charbon actif dans les pansements, les filtres à odeurs et les masques à gaz.

❖ Chimie

- Décaféination du café: avec de l'eau.
- L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.
- Traitement des effluents liquides. [51]

III.7. Les travaux antérieurs sur l'élimination des colorants textiles

Il y a plusieurs études publiées concernant l'adsorption des colorants anioniques par des charbons actifs, nous allons présenter quelques études :

Les déchets de l'industrie de la transformation du raisin ont été utilisés comme nouveau précurseur pour la production d'un charbon actif à faible coût avec activation chimique au chlorure de zinc. Le charbon actif optimal qui avait la surface spécifique et le volume de pores les plus élevés a été obtenu par ces conditions comme suit : rapport d'imprégnation 6:1, température d'activation de 600°C et temps d'activation de 60 min. Les conditions optimales ont abouti à un charbon actif avec une teneur en carbone de 81,76 % et un rendement de 44,13 %, tandis que la surface spécifique de 1455 m²/g, avec un volume poreux total de 2,318

cm³/g, une méso porosité de 94,61 % et un pore moyen diamètre de 6,81 nm. La propriété adsorbant a été testée en utilisant des colorants bleus de méthylène et jaune Métanil. Les comportements d'adsorption pour les deux colorants ont été bien décrits par le modèle isotherme de Langmuir, montrant une capacité d'adsorption monocouche de 417 mg/g et 386 mg/g pour le bleu de méthylène et le jaune Métanil, respectivement. Ces résultats ont montré que les déchets de raisin semblaient être un précurseur alternatif pour les productions commerciales de charbon actif.[52]

Dans ce travail, la peau de pomelo, un effluent industriel abondamment disponible dans les usines de transformation de jus de fruits, a été utilisée comme matière première pour la préparation de charbon actif via l'activation de NaOH induite par micro-ondes. Le processus d'activation a été effectué à une puissance d'entrée de 800 W et un temps d'irradiation de 5 min. La propriété d'adsorption du CA a été testée en utilisant des colorants bleu de méthylène et bleu acide 15 comme adsorbats modèles. Les données d'équilibre ont été examinées à l'aide d'une comparaison de modèles d'isothermes linéaires et non linéaires. Le comportement d'adsorption a été bien décrit par le modèle d'isotherme non linéaire de Langmuir, montrant une capacité d'adsorption monocouche pour le bleu de méthylène et le bleu acide 15 de 501,10 mg/g et 444,45 mg/g, respectivement. Les résultats ont révélé l'utilisation potentielle du charbon actif dérivé de la peau de pomelo pour l'élimination des colorants cationiques et anioniques. [53]

L'étude actuelle porte sur la modification de surface du charbon actif (préparé à partir de coquilles de *Pongamiapinnata*) et son rôle en tant qu'adsorbant dans l'élimination des colorants azoïques anioniques (Rouge Congo (RC) et Bleu Direct 6 (BD)) à partir de systèmes adsorbants simples et binaires. La capacité d'adsorption maximale de Langmuir de l'adsorbant était de 555,56 mg/g pour CR et de 625,00 mg/g pour DB. L'analyse thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption était exothermique, spontané et thermodynamiquement favorable avec un degré élevé de désordre. Les études de recyclabilité ont vérifié une efficacité modeste de 62,52 % pour les RC et de 50,47 % pour les espèces BD après la fin du 4eme cycle d'adsorption-désorption ; affirmant ainsi son potentiel de recyclabilité. [54]

Un charbon actif de thé de déchets renouvelables (CATD) a été fusionné avec du chitosane pour former un adsorbant composite utilisé pour le traitement des eaux usées. Les capacités d'adsorption des billes de chitosane réticulées (BCR) et de son composite (CATD-BCR) pour le bleu de méthylène (BM) et le bleu acide 29 (BA29) ont été évaluées par le biais

d'études en lots et en lit fixe. Les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été testés pour le processus d'adsorption et les données expérimentales ont été mieux ajustées par le modèle de Langmuir et moins par le modèle de Freundlich. Après cinq cycles de test d'adsorption et de désorption, plus de 50 % d'efficacité d'adsorption CATD-BCR ont été conservés tandis que le BCR avait une efficacité d'adsorption < 20 %. Les résultats de cette étude ont révélé que le composite CATD-BCR est un adsorbant prometteur pour le traitement des colorants anioniques et cationiques dans les effluents d'eaux usées. [55]

On a préparé un charbon actif à base de noyaux d'abricot par carbonisation pendant 1 h à 700°C et activation chimique avec un mélange de $H_3PO_4 + HNO_3$ et comparé à un charbon actif commercial (CAC). L'adsorption maximale de Bleu de méthylène (BM) et orange de méthyle (OM) sur le CA et le CAC dans des conditions optimisées a été déterminée à 99,5 %. Les processus d'absorption du BM et de l'OM par CA et CAC étaient respectivement endothermiques et exothermique. [56]

Le milieu acide favorise le transfert de molécules de colorant anionique (OM) sur la surface CA et CAC par attraction électrostatique. Les adsorbants étaient mieux à même d'éliminer le colorant cationique que le colorant anionique. L'adsorption compétitive des colorants a favorisé le BM sur CA et CAC dans la solution de mélange. On a observé que le modèle isotherme de Langmuir et le modèle cinétique de pseudo-second ordre correspondaient bien aux données d'adsorption.

III.8. Conclusion

Le fait que le charbon actif soit fabriqué à partir d'un matériau largement disponible et peu coûteux, en plus de la possibilité de le renouveler et de le réutiliser jusqu'à cinq fois, la fabrication de charbon actif à haute capacité d'absorption est devenu un objectif important recherché par les scientifiques et les économistes.

Chapitre IV :

Matériels et Méthodes

IV. 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons toutes les méthodes analytiques avec les matériels nécessaires à leurs applications, à savoir les méthodologies employées pour la préparation de l'adsorbant utilisé. Les méthodologies la préparation et la Caractérisation des charbons actifs à partir des noyaux de *Ziziphus jujuba* et le colorant textile utilisé (Rouge Direct 227).

IV.2. Choix du matériel végétal de l'adsorbant

Le jujubier (*Ziziphus jujuba*) est une espèce de jujubier de la famille des cèdres. C'est un arbre épineux d'une longueur d'environ 8 mètres. Ses feuilles sont oblongues, émoussées et des grappes de fleurs jaune-vert. Son fruit est ovale, brun à rouge, et parfois noir, ressemblant à une olive. Son foyer d'origine est la Chine et le Japon et est cultivé en Chine depuis quatre mille ans. Il est considéré comme l'un des fruits préférés du peuple chinois et a de la valeur. Bonne valeur nutritionnelle car il contient des saponines, des flavonoïdes, des sucres, de la gelée, des vitamines A, B2, C et minéraux importants comme le calcium, le phosphore et le fer. [57]

La ville algérienne d'Aindeflaest réputée pour sa production de ce fruit depuis longtemps, et en raison de son abondance en Algérie en tant que plante sauvage, nous l'avons choisi comme matière première pour la préparation de charbon actif.



Figure IV.1. Présentation de l'arbre et noyaux de *Ziziphus Jujuba*. [57-58]

IV.3. Préparation de CA à partir des noyaux de *Ziziphus jujuba***IV.3.1. Préparation de la matière première**

Les noyaux des *Ziziphus Jujuba* sont lavés à l'eau courante afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention

d'une eau de lavage claire puis rincés avec de l'eau distillée et séchés à 105°C pendant 24 heures avant de subir une activation [58].

IV.3.2. Préparation de CA

L'activation chimique est utilisée pour préparer des charbons actifs à partir des noyaux de Ziziphus Jujuba. L'acide que nous avons utilisé est l'acide phosphorique H_3PO_4 (85 % en poids). Pour cela, nous avons mélangé 20 g de précurseur avec 40g de H_3PO_4 pour un taux d'imprégnation de 2:1(H_3PO_4 /Charbon) . [59]

Pour l'étape d'imprégnation, nous avons utilisé le montage à reflux à une température de 95°C et maintenus sous agitation pendant 6h, puis le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 105 °C [3]. Le produit séché a été mis dans un four à calcination (four à moufle) et maintenu à température 600 °C pendant 2 h.

Le produit obtenu est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le pH du surnageant atteint 6 ou 7. Le charbon actif est ensuite séché à 105 °C pendant 24 h . Après le séchage, nous avons broyé et passé au tamis de diamètre <200µm. [59]

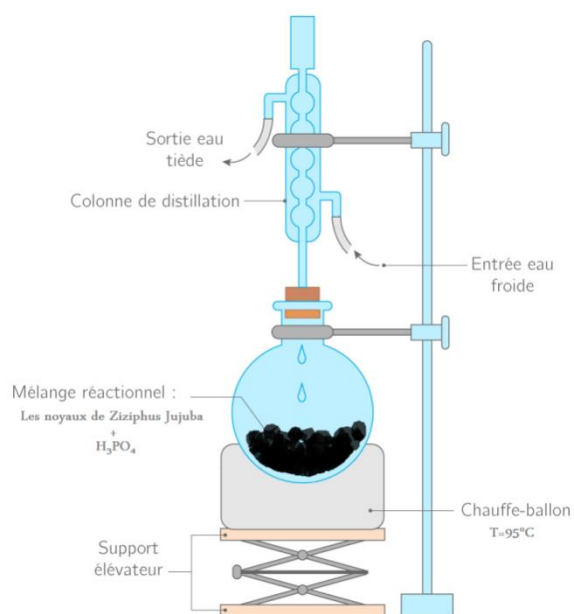


Figure VI.2 Montage à reflux pour d'activation chimique.

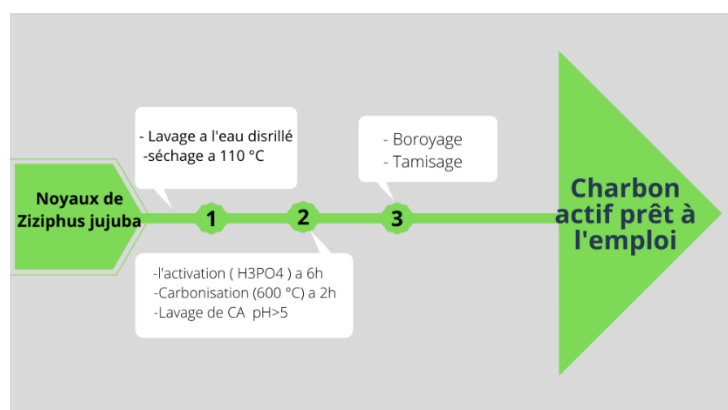


Figure IV.3. Diagramme représentant les étapes de préparation de charbon actif

IV.4. Caractérisation du charbon actif

IV.4.1. Caractérisation physico-chimique

❖ Humidité :

Le taux d'humidité $H(\%)$ est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve il peut être calculé par la formule suivante [60] :

$$H(\%) \equiv \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100 \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

- m_1 : la masse initiale de charbon actif (avant séchage).
- m_2 : la masse après séchage.

❖ La masse volumique apparente :

Cette grandeur est mesurée en disposant dans une éprouvette graduée, une masse d'un charbon actif m (g) jusqu'à occuper un volume V (cm³). Une fois pesée la masse volumique apparente est calculée par l'équation suivante [61]:

$$\rho \equiv \frac{m}{v} \quad (\text{IV.2})$$

❖ Détermination du point de zéro charge (pH_{pzc})

Le point de la charge zéro (pH_{pzc}), en physico-chimie, est un concept concernant le phénomène de l'adsorption, et il décrit la condition quand la densité de charge électrique sur une surface est zéro. Cette méthode consiste introduire dans une série d'erenmeyers de 100ml

de KNO_3 ($10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$) à différents pH initiaux variant de 2 à 12 par ajout de HCL (0.1N) ou de NaOH (0.1N) à température ambiante. [62]

Après avoir noté les pH initiaux, on ajoute dans chaque erlenmeyer 0.1g de charbon actif et on agite pendant 48 heures. Après 48 heures d'agitation, le pH final a été enregistré et le point d'intersection de la courbe pH (finale) par rapport au PH (initiale) avec la bissectrice est le (pH_{pzc}). [6]

IV.5. IRTF

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés (solides, liquides ou plus rarement gazeux). Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50 μm (micromètre). Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2.5 μm) et en moyen infrarouge (de 2.5 à 50 μm). [64]

Le moyen infrarouge est utilisé pour identifier des molécules organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte digitale. Selon le matériau analysé et des informations souhaitées, la spectroscopie infrarouge peut être complétée par d'autres techniques analytiques comme la spectroscopie UV-visible ou la spectroscopie Raman. [64]

IV.6. L'adsorbats utilisé (Colorant)

Dans notre étude, nous avons utilisé le colorant Rouge direct 227 répond aux critères suivants [65] :

- Structure constante avec changement de pH
- Solubilité élevée dans l'eau
- Tension de vapeur faible voire nulle
- Analyse par spectrophotomètre UV-visible
- Stabilité permanente

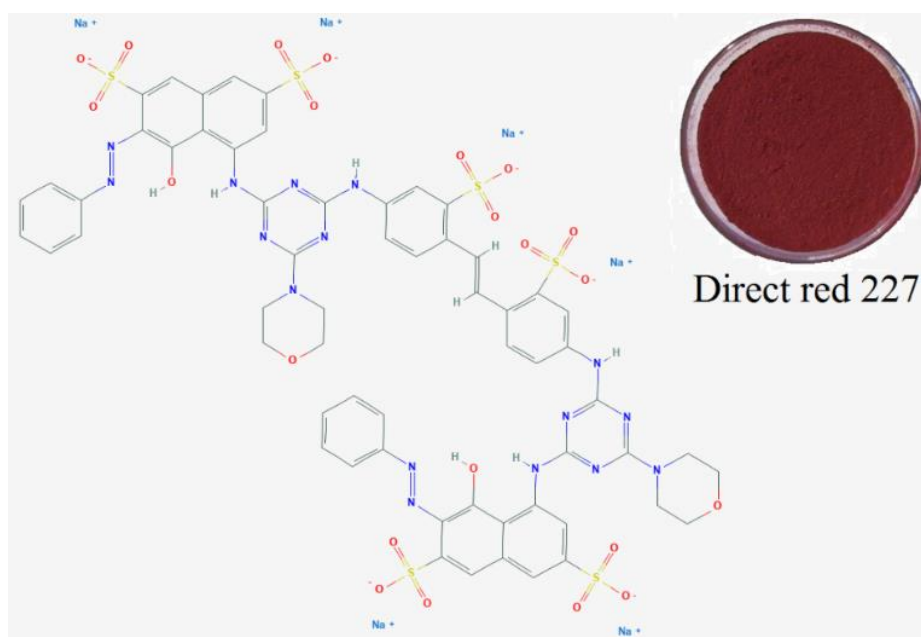


Figure IV.4. Représentation de la 2D structure chimique le colorant Rouge direct 227[65]

L'ensemble des propriétés de Rouge direct 227 est récapitulé dans le tableau (IV.1) [65]

Tableau IV.1. Caractéristique chimique de colorant employé [65].

Nom scientifique	4,4'-vinylènebis((3-sulfonato-4,1-phénylène)imino(6-morpholin-4-yl-1,3,5-triazine-4,2-diyl)imino)bis(5-hydroxy-6-phénylazonaphthalène-2,7-disulfonate) de hexakis(tétraméthylammonium)
Nom commercial	Direct Red 227
Formule chimique	$C_{60}H_{46}N_{16}Na_6O_{22}S_6$
Masse Molaire	$1673.4 \text{ g.mol}^{-1}$
longueur d'onde λ	528nm
Type de colorant	anionique

IV.7. Mesure de pH

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (CRISON BASIC 20) muni d'une électrode de verre combinée (Mesure : -2.00/16.00pH, +-1500mV, -20/150°C).

L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4 et 7). Pour ajuster le pH de la solution du colorant, on utilise soit HCL (0.1 N) ou NaOH (0.1 N).

IV.8. Effet de la concentration initiale en colorant

Les essais ont été réalisés par l'ajoute de 0,1 g de l'adsorbant dans les solutions colorées de volume de 100 ml à des différentes concentrations (80, 100, 120, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 550 mg/L).

IV.9. Effet de la température

Le but est d'étudier l'influence de la température sur l'élimination de colorant RD227, nous voulons préciser que l'augmentation de la température peut entraîner une augmentation ou une diminution du rendement d'élimination. Pour cette étude, notre travail est réalisé dans un intervalle de température allant de 20 à 50 °C dans un chauffe ballon placé dans un bain marie d'eau, sous d'agitation. On met 0,1 g de l'adsorbant dans une solution de volume 100 ml de concentration 200 mg/L à pH=2, sous agitation pendant 240 min.

IV.10. Etude de l'isotherme d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption à l'équilibre est très importante pour la compréhension du mécanisme du processus de l'adsorption. L'analyse de l'isotherme d'adsorption est utilisée pour décrire l'interaction des molécules d'adsorbat avec la surface adsorbant. Elle permet aussi de déterminer la capacité d'adsorption de l'adsorbant dans des conditions déterminées, par l'utilisation des équations des isothermes : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich.

IV.11. Régénération du charbon actif (Cycle de vie)

Dans cette partie, il est question d'évaluer d'une part la possibilité de la régénération du Charbon actif pour une réutilisation éventuelle, et d'autre par la désorption du colorant. Pour ce faire : Les essais d'adsorption ont été réalisés par l'ajoute de 0,1 g de l'adsorbant dans la solution colorée de concentration 100 mg/l de pH=2 et soumis dans agitation pendant 240 min. Ensuite on récupère le charbon actif séché et on le met dans une solution d'acide sulfurique de concentration [73] pendant 24 h. On répète les cycles d'adsorption du colorant et la régénération de CA.

IV.12. Conclusion

Ce chapitre présente les différentes procédures expérimentales et techniques analytiques utilisées au cours de cette étude pour préparer du charbon actif. Nous avons mentionné quelques informations sur le colorant utilisé.

Chapitre V :
Résultats et discussion

V.1. Introduction

Notre étude est basée sur l'élimination d'un colorant textile anionique : Rouge Direct 227 (RD227) par le phénomène d'adsorption sur un charbon actif à base des noyaux de jujubier activé par voie chimique H_3PO_4 .

Le but de ce chapitre, est d'étudier, premièrement l'efficacité du charbon actif préparé et du charbon actif commercial pour l'élimination de RD227. Ainsi que l'influences des paramètres opératoires tels que : le temps de contact, le pH initial de la solution, la dose du charbon actif, la concentration initiale du colorant et la température sur le rendement d'élimination ; deuxièmement, l'application des différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques, des isothermes et des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de ce colorant.

A la fin de cette étude, nous avons découvert la capacité de charbon actif dans l'élimination de colorant en plusieurs fois (régénération de CA).

V.2. Caractérisation du charbon actif

V.2.1. Caractérisation physico-chimique

V.2.1.1. Détermination du point de zéro charge du pH (pH_{pzc})

Le pH du point de charge nulle, notée pH_{pzc} , correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon actif est nulle. Sa valeur a été déterminée par la méthode décrite dans la chapitre matériels et méthode.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.1 Alors, on note $pH_{pzc} = 3,68$.

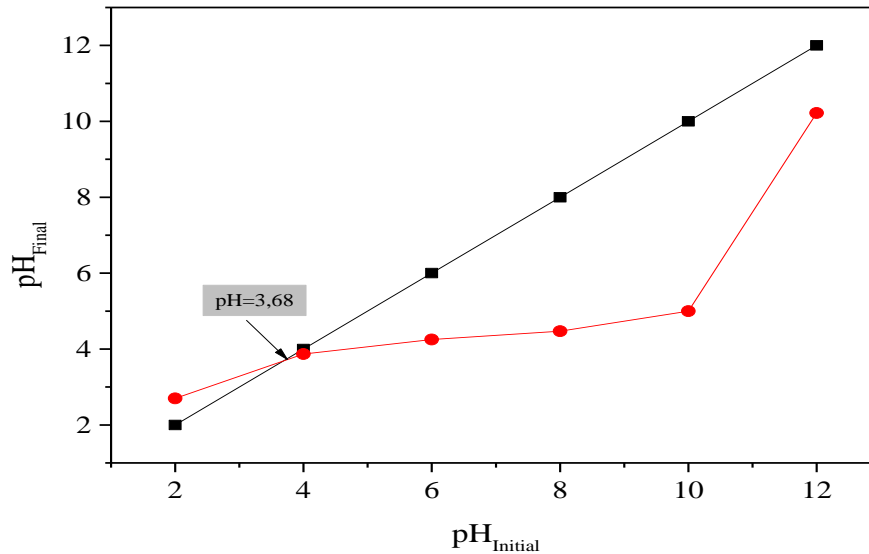


Figure V.1 Détermination du pH au point zéro charge.

En fonction des résultats montrés sur la figure V.1, on note qu'à des valeurs de pH faibles ($\text{pH}_i \leq \text{pH}_{\text{pzc}}$), la surface de l'adsorbant sera entourée de plus d'ions positifs que négatifs ce qui favorise l'adsorption des molécules anioniques, et à des valeurs de pH élevées ($\text{pH}_i \geq \text{pH}_{\text{pzc}}$), la surface de l'adsorbant sera entourée de plus d'ions négatifs que positifs ce qui améliore l'adsorption des molécules cationiques sur le charbon actif. [66]

V.2.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres obtenus ont mis en évidence les groupements fonctionnels spécifiques du matériau adsorbant qui sont en parfaite conformité avec les résultats donnés dans la littérature [67]. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption qui lui correspond une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre Figure V.2

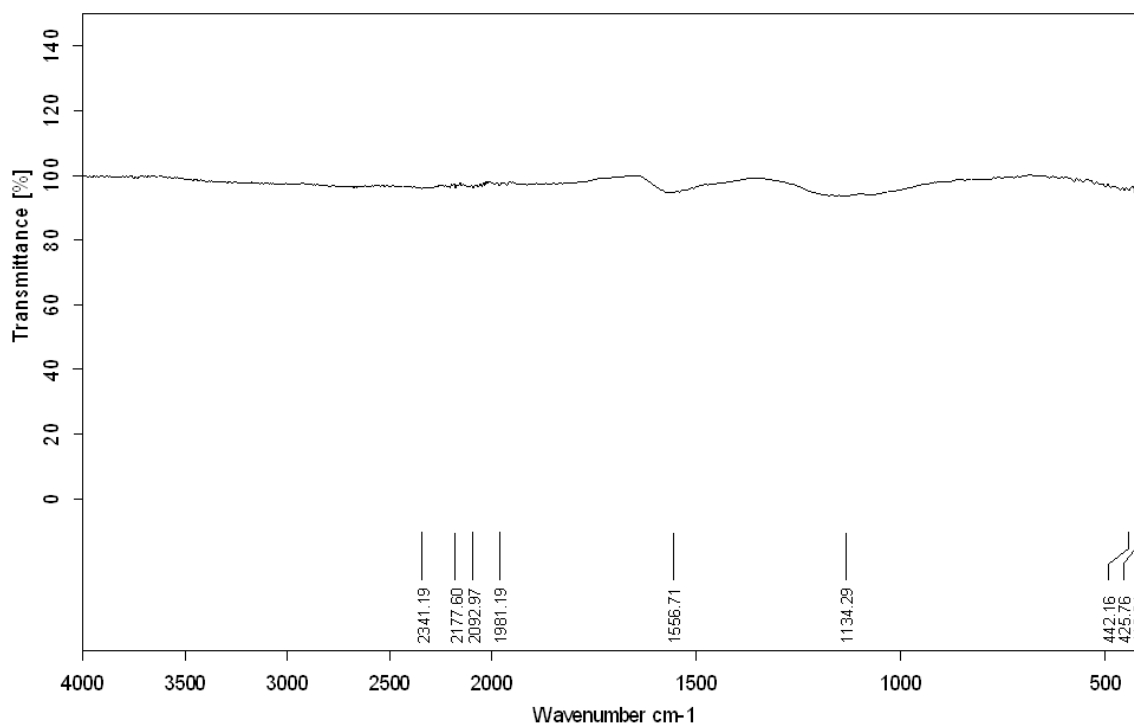


Figure V. 2. Spectres IR de charbon actif

L'analyse a été réalisée sur une plage de longueur d'ondes allant de 4000-400 cm^{-1} . L'ensemble des bandes d'absorption et des groupements correspondants sont rassemblés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Identification des spectres IR des deux charbons actifs. [69]

Bande d'absorption (cm^{-1})	Groupements	Identification probable
2348-2370	CO_2	Bande de vibration de valence des groupements asymétrique du CO_2
1500-1600	$\text{C}=\text{C}$	Bande de vibration de valence des noyaux aromatiques conjugués avec une liaison éthylique
1134.29	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	Bande de vibration de valence de groupement éther $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$.

V.3. Etude paramétrique

V.3.1. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du RD227, en variant le pH à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl ou de la soude NaOH selon le pH voulu.

a) Influence de pH du charbon actif préparé

Cette étude a été réalisée dans les conditions suivantes : différents milieux du pH (2-10), une masse de 0,3 g/L du CA préparé et 100 mg/L de concentration du colorant RD227.

La figure V.3 représente les résultats obtenus de rendement d'élimination de colorant en fonction de temps et différents de pH initial.

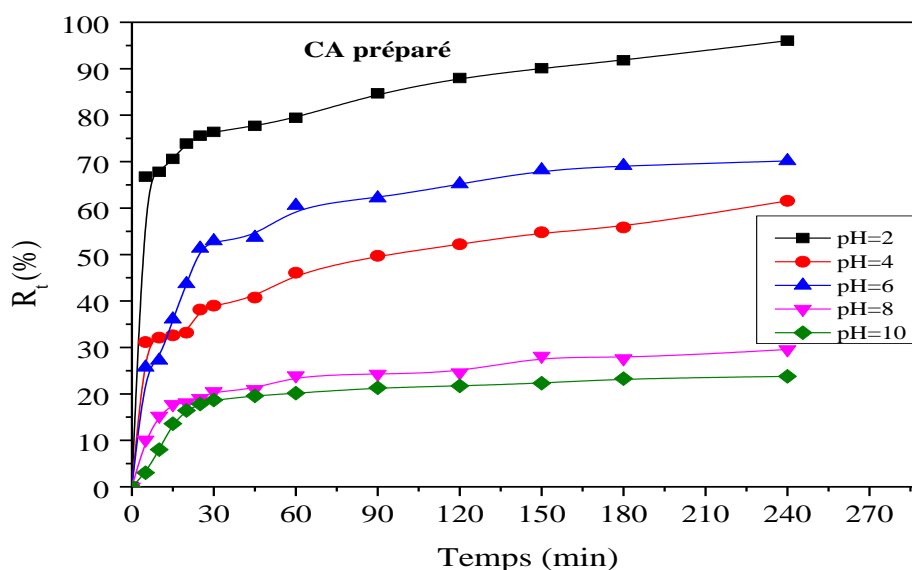


Figure V.3. Etude de l'effet du pH de la solution sur le rendement d'élimination du RD227 ($C_0=100$ mg/L, la dose du CA préparé = 0,3 g/l, temps = 240 min et $T=20\pm$ °C).

La figure V.3 montre l'élimination du colorant sur le CA préparé en général. Dans la première étape qui dure environ 30 min, le rendement d'adsorption augmente très rapidement avec le temps de contact. Dans la deuxième étape, l'évolution de l'élimination du RD227 par l'adsorbant est de plus en plus lente jusqu'à atteindre la valeur du rendement à l'équilibre les temps d'équilibre sont atteints après un temps de contact d'environ 150 min de pH=2.

L'étape rapide est due probablement à la grande disponibilité des sites d'adsorption présents à la surface des particules adsorbants, et au fur et à mesure de l'occupation de ces sites par l'adsorbat, le processus d'adsorption devient moins efficace et plus lent [66]. Ce type d'adsorption à deux étapes est également observé dans d'autres études les feuilles de figuier, pour les feuilles de palmier, pour les feuilles de pin d'Alep [68].

Lorsque l'élimination maximale du colorant est obtenue au $\text{pH}=2$ (96,04%), ce pourcentage diminue lorsque le pH de la solution augmente de pH_4 à $\text{pH}=10$. Des résultats similaires ont été rapportés pour la bio sorption de colorant (Rouge S-MAX) à partir de solutions utilisant différents types d'adsorbants [69-70]. Ainsi, lorsque le pH est élevé ($\text{pH}_f > \text{pH}_{\text{pzc}}$), il génère une faible interaction entre les ions colorants et les sites de surface. Lorsque le pH est faible ($\text{pH}_f < \text{pH}_{\text{pzc}}$), il génère une bonne interaction entre les ions de colorant et les sites de surface du CA. Ainsi, nous concluons que l'élimination dépend de la charge de surface de l'adsorbant.

b) Influence de pH du CA commerciale

La figure V.4. représente les résultats de rendement d'élimination de colorant en fonction de temps.

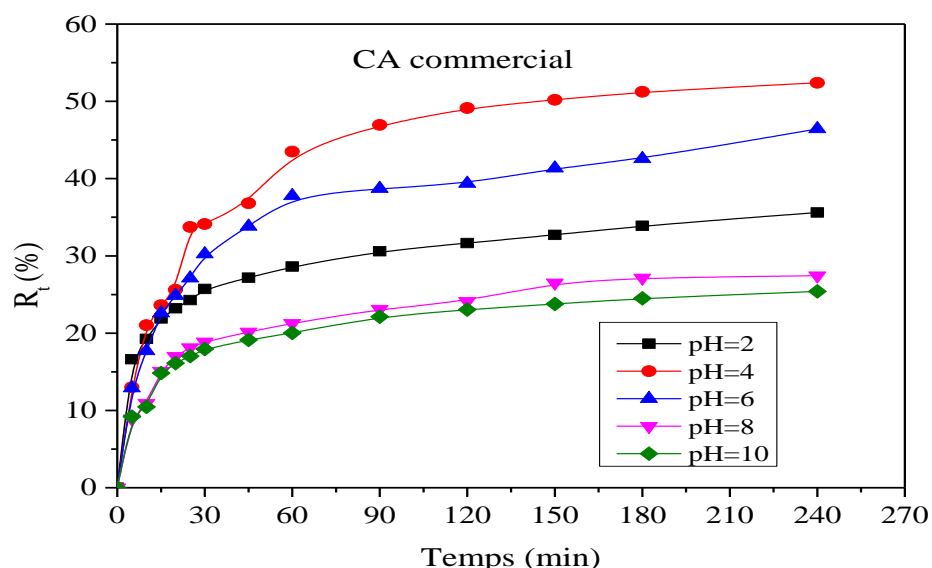


Figure V.4. Etude de l'effet du pH de la solution sur le rendement d'élimination du RD227 ($C_0=100$ mg/L, la dose du CA commercial =0,3 g/l, temps= 240 min et $T=20\pm$ °C).

c) Comparaison entre les deux CA:

A travers les résultats que nous avons obtenus, nous constatons que le charbon actif préparé est plus performant que la décoloration du charbon actif commercial dans les mêmes conditions (le rendement d'élimination (pH_2) de CA préparé =98.28% et le rendement d'élimination de CA commercial $\text{CA}_c=35\%$). Selon ces résultats obtenus et pour la suite de nos expériences, nous nous intéresserons uniquement à notre charbon actif préparé.

V.3.2. Effet de la masse de CA préparé

La masse du charbon actif est un paramètre très important sur le rendement d'élimination du RD227. A cet effet, nous avons étudié six masses du charbon actif (0,2 à 1.2 g) ; de concentration initiale de RD227 constant de 100 mg/l ; pH=2 pour un temps de contact 240 min.

Les rendements d'élimination du RD227 en fonction de temps sont représentés dans la figure V.5.

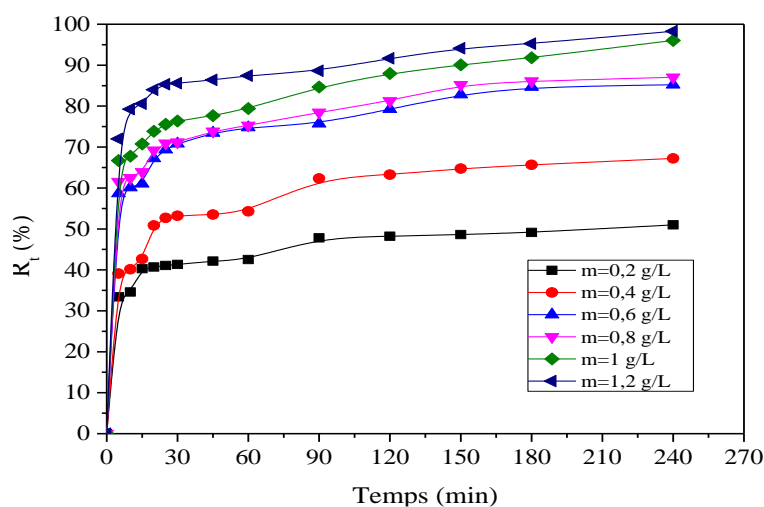


Figure V.5. Le rendement d'élimination des différentes doses de charbon actif ($C_0=100$ mg/L, pH= 2, $t= 240$ min et $T=20\pm C^\circ$).

A partir de la figure (V.5), on remarque que la dose faible du charbon actif (0,2 g/L) qui correspond à un rendement d'élimination de 51%, à partir de cette valeur le rendement augmente avec l'augmentation de la masse du charbon jusqu'à l'élimination presque totale de 98,28%. Ceci peut être expliqué le fait que les sites actifs sont plus nombreux donc l'augmentation de la surface de contact et la disponibilité d'un plus grands nombre de sites d'adsorption [68].

V.3.3. Effet de la concentration initiale en colorant

La figure V.6 représente le rendement d'élimination du RD227 en fonction de concentration initial.

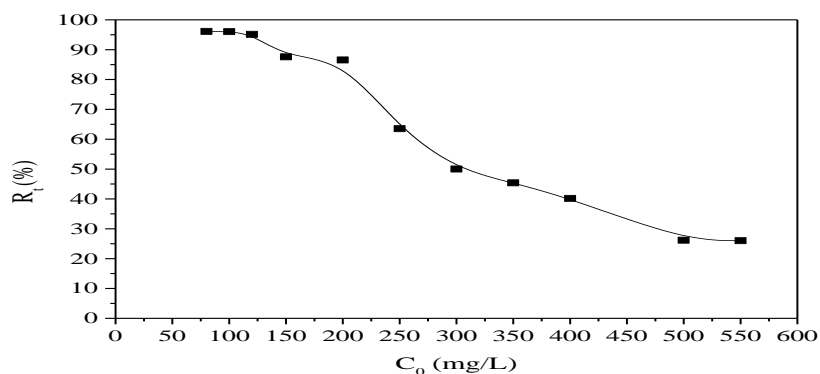


Figure V.6. Le rendement d'élimination des différentes concentrations initiale, la masse du CA=0,1 g/L, pH= 2, temps= 240 min et $T=20\pm 2$ °C).

Les résultats obtenus dans la figure V.6 montrent que l'augmentation de la concentration initiale de colorant RD227 est accompagnée par diminution de rendement d'élimination. Donc le rendement d'élimination diminué avec l'augmentation de la concentration. Cette diminution peut s'expliquer comme suit : à faible concentration, il se produit une adsorption rapide du colorant due au transfert de masse en surface. En outre, l'efficacité diminue avec l'augmentation de la concentration de colorant en raison de la couverture complète des sites de liaison [73]. Le même comportement a été observé par d'autres études lors de l'élimination des deux colorants (Le méthyle violet 2B et la verte malachite) par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot.

V.3.4. Effet de la température

La figure V.7 représente le rendement d'élimination du RD227 en fonction de température.

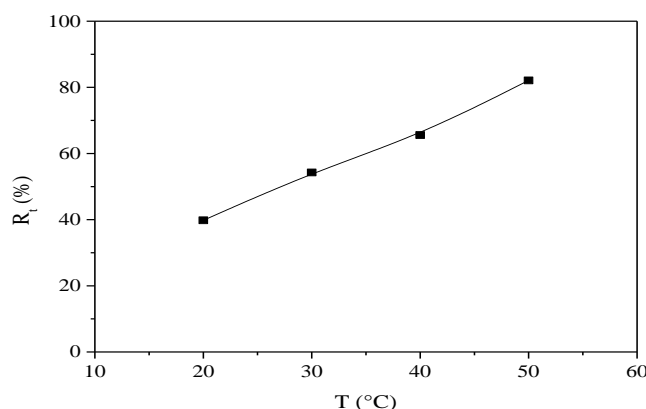


Figure V.7. L'influence du Température sur le rendement d'élimination ($C_0=200$ mg/L, la dose du CA=1 g/L, temps= 240 min et $T=10, 20, 30, 40, 50$ °C).

D'après les résultats obtenus, nous concluons que l'effet de la température est un indicateur de la nature du processus d'adsorption (endothermique ou exothermique). L'augmentation de ce paramètre a principalement deux effets importants sur le processus d'adsorption : (i) une augmentation de la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution ; (ii) une augmentation de la solubilité de l'adsorbat. Les résultats obtenus, présentés par la figure V.8, montrent que le rendement d'élimination du RD227 augmente avec l'augmentation de la température (40 à 82,09 %), suggérant la nature endothermique du processus d'adsorption [68].

V.4. Etude de l'isotherme d'adsorption

V.4.1. Application des modèles aux données expérimentales

a) Modèle de Langmuir

L'application du modèle de Langmuir pour la description d'isotherme d'adsorption obtenue pour le RM permet de calculer la capacité d'adsorption maximale de ce colorant testé (q_{max}), le coefficient de Langmuir K_L et ainsi le coefficient de séparation R_L . Le tracé de modèle de Langmuir est représenté sur la figure V.9.

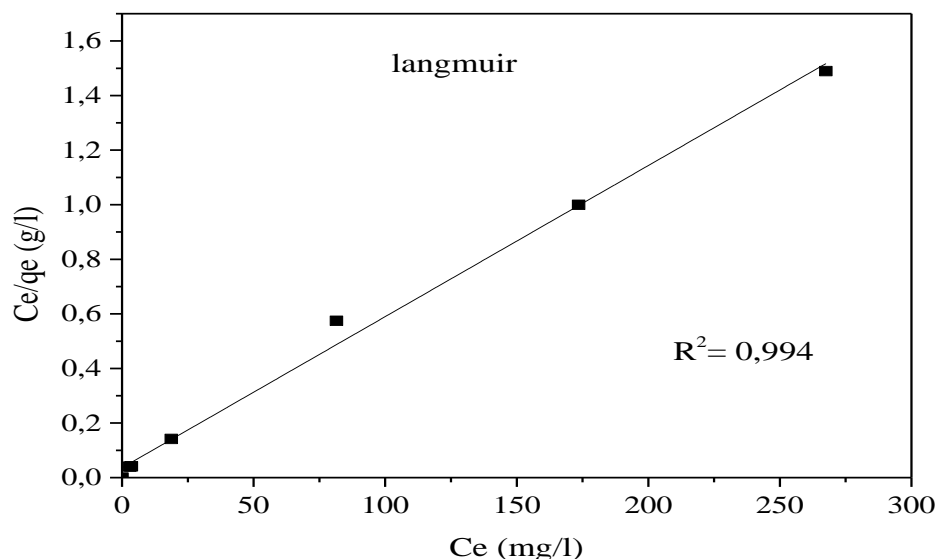


Figure V.8. Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir (dose du charbon actif= 1 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= $20 \pm 2^\circ\text{C}$).

b) Modèle de Freundlich

L'application du modèle de Freundlich donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface d'adsorbant.

Le but de cette modélisation est pour calculer la constante K_F de Freundlich et le coefficient $1/n_F$ respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite issue de la représentation de $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$ pour le colorant étudiée sur la figure V.9

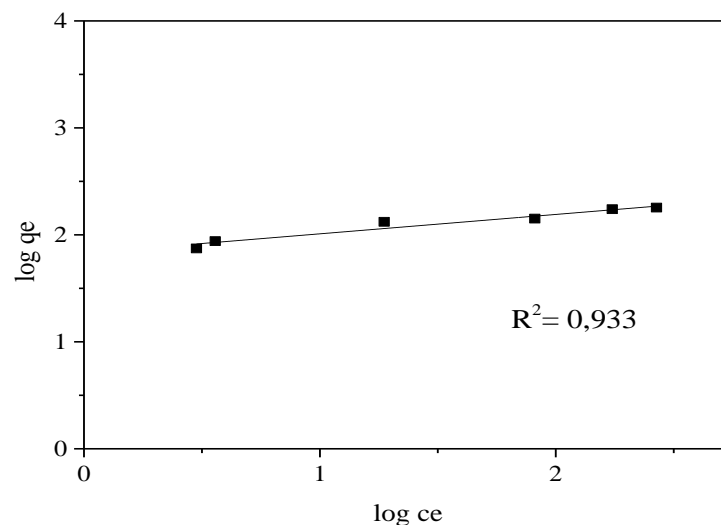


Figure V.9. Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich (dose du charbon actif= 1 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= 20±2°C).

c) Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la diminution de la chaleur de l'adsorption est linéaire et que l'adsorption est caractérisée par la distribution uniforme des énergies de liaison. L'équation linéarisée (II.9) représentée sur la figure V.10 permet de déterminer les constantes A_T et b_T de Temkin à partir de l'ordonnée à l'origine et de pente de la droite respectivement.

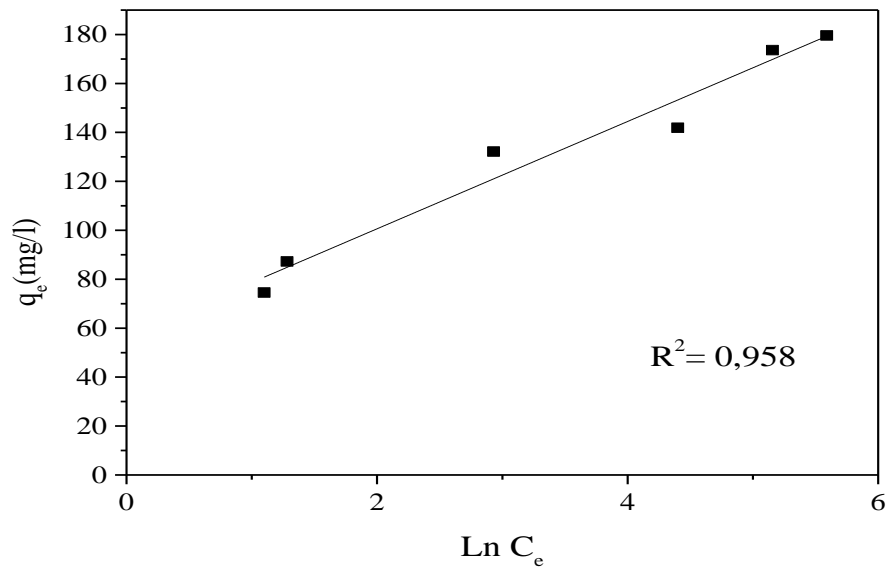


Figure V.10. Isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin (dose du charbon actif= 1 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= $20 \pm 2^\circ\text{C}$).

d) Modèle de Dubinin-Radushkevich

L'utilisation modèle de Dubinin-Radushkevich est pour estimer la caractéristique de la porosité et de l'énergie libre apparente d'adsorption. Le but de cette modélisation est de déterminer la constante q_{D-R} et ainsi que l'énergie E . L'équation linéarisée (II.13) représentée sur la figure V.11

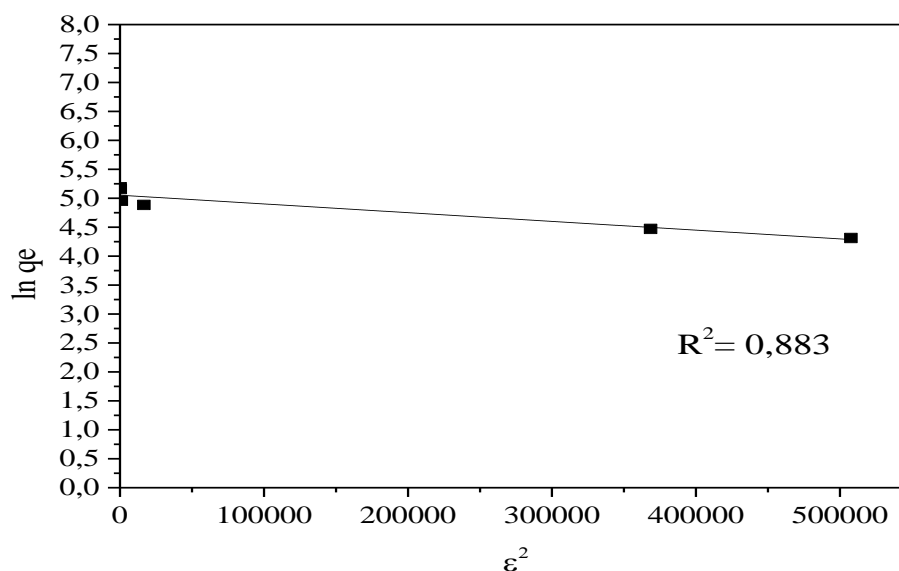


Figure V.11. Isotherme d'adsorption selon le modèle de Dubinin-Radushkevich (dose du charbon actif= 1 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= $20 \pm 2^\circ\text{C}$).

V.4.2. Résultats de la modélisation

La représentation graphique d'isotherme d'adsorption de RD227 pour notre charbon actif est illustrée sur la Figure V.12 et à partir de cette figure, ce qui signifie que l'isotherme d'adsorption de type L.

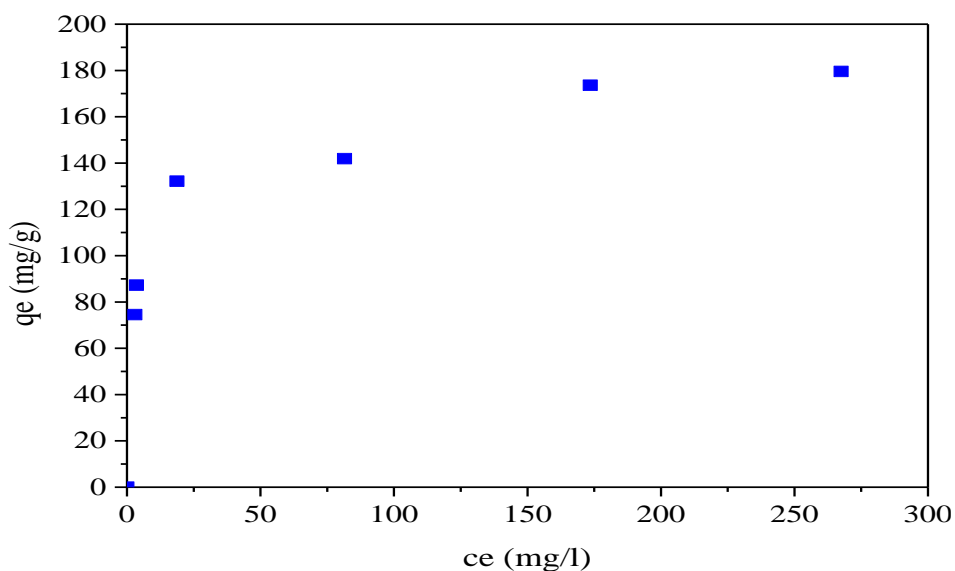


Figure V.12. Isotherme d'adsorption du Rouge Direct 227 sur le charbon actif.

Tableau V.1. Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour l'adsorption de colorant RD227 sur le charbon actif.

	R^2	q_{\max} (mg/s)	K_L (l/mg)
Langmuir	0,994	182,448	0,116
	R^2	n_F	K_f
Freundlich	0,933	5,519	67,360
	R^2	A_T (l/mg)	b_T (j/mol)
Temkin	0,958	13,296	112,968
	R^2	E (j/mol)	q_{D-R} (mg/g)
D-R	0,883	575,63	156,46

Tableau V.2. Constante adimensionnel (R_L) pour les différentes concentrations initiales

Concentration	80	100	150	250	300	400
R_L	0,097	0,079	0,054	0,033	0,027	0,021

Les résultats regroupés au tableau V.1 et V.2, montrent que l'isotherme d'adsorption est bien représentée par le modèle de Langmuir qui donne les valeurs de R_L appartiennent au

domaine de validité ($0 < R_L < 1$) ; ce qui indique que l'adsorption est favorable, le coefficient de régression de 0,994 avec une valeur de la capacité d'adsorption maximale est 182,448 mg/g. Donc nous avons confirmée par les données expérimentales du modèle de Langmuir que ce dernier est un bon ajustement.

Selon le modèle de Freundlich, la valeur de n_F est supérieure à 1 ($5,519 > 1$), donc le procédé étudié est de type physique. Le coefficient de régression $R^2 = 0,933$, La pente $1/n_F$ est un indice de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface.

Pour le modèle de Temkin, on donne la valeur du coefficient de régression $R^2 = 0,958$ indiquant que ce modèle ne décrit pas adéquatement les résultats expérimentaux. Les constants de Temkin ($A_T = 13,296$ L/mg, $b_T = 112,968$ J/mol). Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne permet pas un bon ajustement selon le coefficient de régression $R^2 = 0,883$ et l'énergie libre $E = 575,63$ J/mol. On peut conclure que notre charbon actif présente une capacité raisonnable par rapport aux autres adsorbants qui déjà étudiée.

Cette capacité d'adsorption maximale a été comparée à celles trouvées par d'autres chercheurs en utilisant d'autres adsorbants (tableau V.3).

Tableau V.3: Résultats comparatives

Adsorbant	Colorant	q_{max} (mg/g)	Références
CA Noyaux de ZJ	RD227	182,448	Notre étude
CA. Noyaux de ZJ	Rouge Maxilon	346,021	[73]
CA Coquille d'escargot	Violet méthyle 2B	3,649	[68]
	Vert malachite	2,232	
CA Fe_3O_4 (DAPF)	Orange II	121,07	[74]
	Acide rouge 88	99,60	
	Rouge amarante	142,05	
CA carbone Microporeuse	Orange II	666,6	[75]
CA nanoparticules	Amarante	389	[76]
CA microsphère Mégantic (PFSC)	Orange II	955,0	[77]
	Acide rouge 88	1075,8	
	Rouge amarante	567,5	

CA feuille de figuier (FF)	Rouge Congo	27,77	[77]
CA feuille de palmier (FPa)		17,85	
CA feuille de pin d'Alep (FPi)		15,87	
CA feuille d'olivier (FO)		23,08	

V.5. Etude de la cinétique d'adsorption

Différents modèles de cinétiques ont été utilisés pour l'évaluation du mécanisme de la cinétique d'adsorption. La modélisation cinétique de l'élimination du RD227 a été réalisée selon les trois modèles suivants :

V.5.1. Modèle de pseudo premier ordre

A partir de la forme linéaire (II.16), en trace le courbe $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour déterminer les différents paramètres de ce modèle (k_1 et R^2). Les résultats de ce modèle sont présentés sur les figures V.13 et V.14 et le tableau V.4.

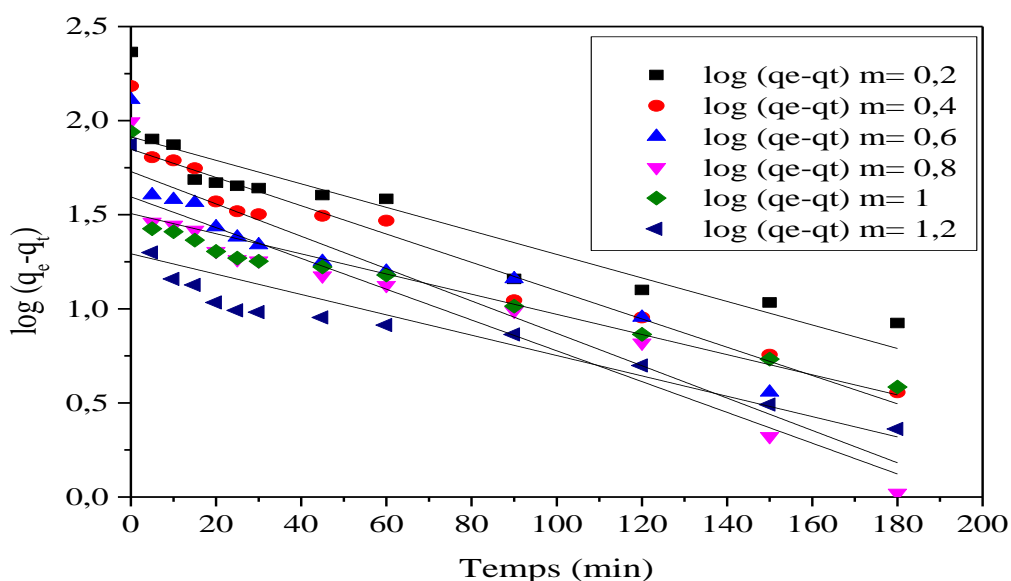


Figure V.13. Modèles cinétiques « pseudo-premier-ordre » appliqués à l'adsorption de colorant sur le charbon actif : effet de la dose du charbon.

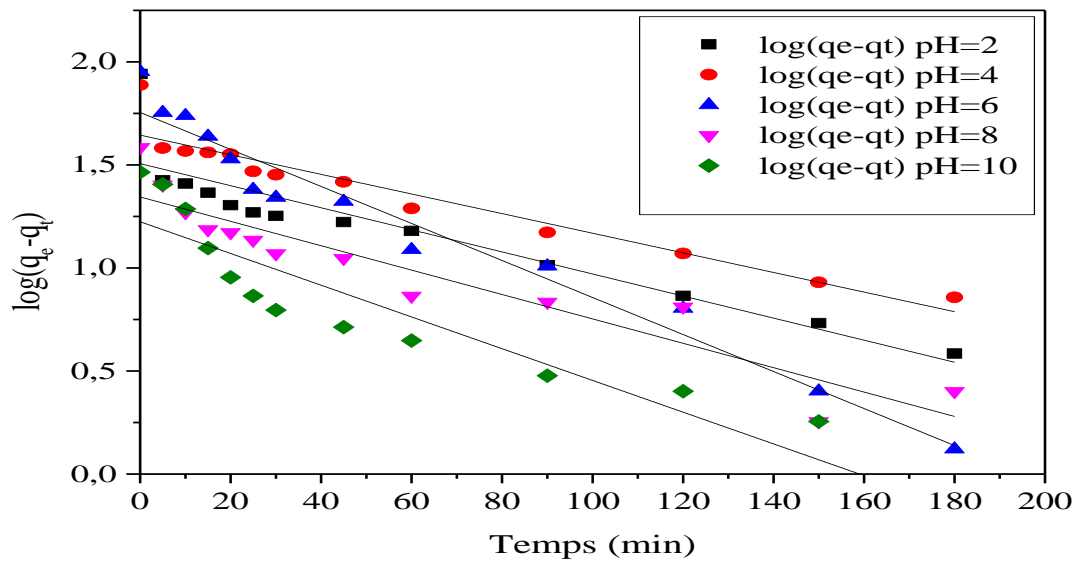


Figure V.14. Modèles cinétiques « pseudo-premier-ordre » appliquées à l'adsorption de colorants sur le charbon actif : effet du pH.

V.5.2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre

La cinétique d'adsorption du second ordre sont déterminés partir de la représentation linéaire de t/q_t en fonction du temps. Les valeurs des constantes (k_2 , et R^2) sont regroupées dans le tableau V.4 et les figures V.15 et V.16

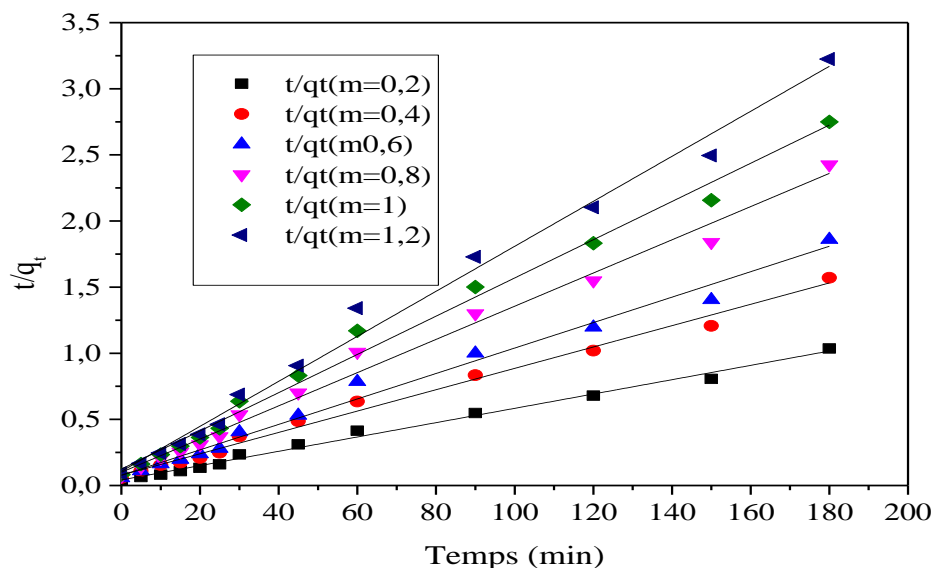


Figure V.15. Modèles cinétiques « pseudo-deuxième-ordre » appliquées à l'adsorption de colorant sur le charbon actif : la dose du charbon actif.

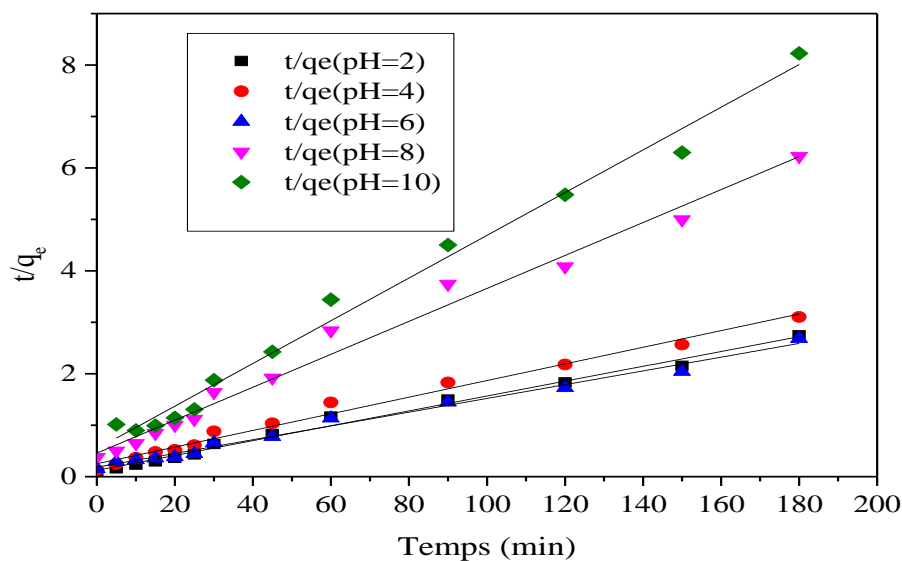


Figure V.16. Modèles cinétiques « pseudo-deuxième-ordre » appliqués à l'adsorption de colorants sur le charbon actif : effet du pH.

Les résultats relatifs à la modélisation de la cinétique d'adsorption (pseudo- premier ordre, de pseudo- deuxième ordre) sont regroupés dans le tableau V.4.

Tableau V.4. Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption de colorant.

Système	Dose de charbon actif						
	m(g/L)	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2
1 ^{ère} ordre de cinétique	$k_1 10^3 (\text{min}^{-1})$	14,279	17,272	19,806	12,436	12,436	12,436
	R^2	0,822	0,919	0,871	0,897	0,825	0,711
2 ^{ème} ordre de la cinétique	$k_2 10^3 (\text{mg/g. min})$	4,42	0,546	0,832	1,02	1,06	1,69
	R^2	0,992	0,991	0,988	0,989	0,990	0,991
système	pH						
1 ^{ère} ordre de la cinétique	pH	2	4	6	8	10	
	$k_1 10^3 (\text{mg/g. min})$	12,436	11,054	20,727	13,588	17,733	
	R^2	0,825	0,916	0,960	0,874	0,883	
2 ^{ème} ordre de la cinétique	$k_2 (10^3)$	1,76	0,920	0,978	2,10	2,45	
	R^2	0,990	0,987	0,988	0,985	0,988	

D'après le tableau V.4, le modèle pseudo premier ordre montre que les valeurs de coefficient de régression R^2 pour l'effet de la dose du CA et le pH sont inférieures à 0,91 sauf la valeur de R^2 pour l'effet de pH=6. En outre, nous notons que les constantes de vitesse de (k_1) augmentent dans le même sens que la dose de CA. Ensuite, il s'équilibre à partir de la valeur $m = 0,8$ g/L. Quant à la constante de vitesse de pH, on remarque une oscillation entre décroissance et montée.

Les résultats obtenus montrent que le modèle pseudo-second ordre est le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption. Il représente des facteurs de régression élevés ($R^2 \geq 0,98$). On note également que les valeurs constantes de vitesse k_2 augmente jusqu'aux valeurs optimales puis diminue pour les deux effets.

V.5.3. Modèle de la diffusion intra-particule

L'application de la forme linéaire du modèle cinétique intra particule permet de tracer la courbe $q_t = f(t_{1/2})$. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau V.5 et les figures V.17 et V.18 suivante :

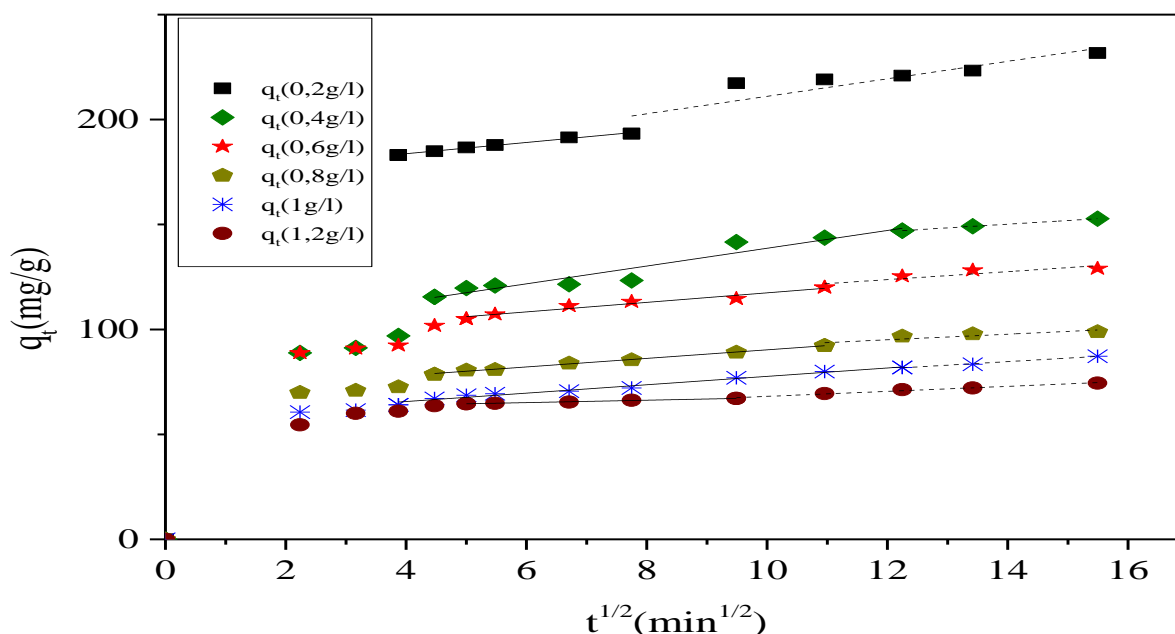


Figure V.17. Modèles cinétiques « diffusion intra-particule » appliqués à l'adsorption de colorant sur le charbon actif : a) La dose du charbon actif.

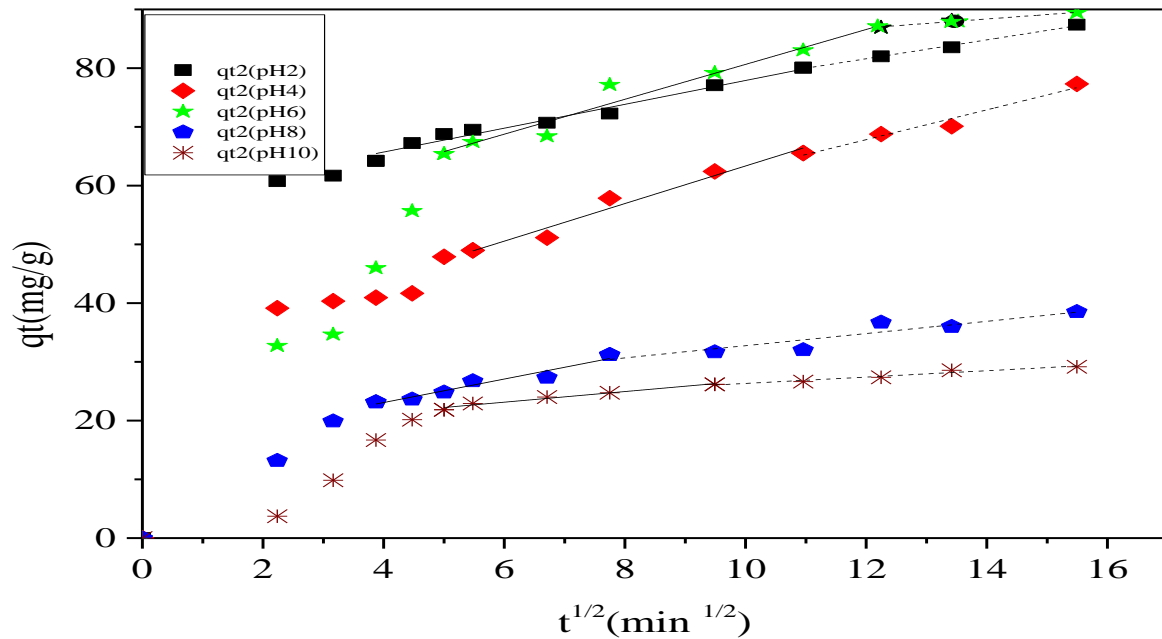


Figure V.18 : Modèles cinétiques « diffusion intra-particulaire » appliquées à l’adsorption de colorant sur le charbon actif : b) pH initial.

Tableau V.5: Constantes de diffusion intra-particulaire

		R ²	k _{int} (mg/g.min ^{1/2})	C (mg/g)
m (g/l)	0,2	0,988	9,518	173,02
	0,4	0,917	7,172	96,308
	0,6	0,944	5,388	94,751
	0,8	0,955	4,074	96,898
	1	0,979	3,515	57,665
	1,2	0,992	2,695	61,715
pH	2	0,968	3,518	57,599
	4	0,953	3,861	31,353
	6	0,951	4,524	50,935
	8	0,928	2,026	15,076
	10	0,965	1,742	17,707

L’application de l’équation Weber et Morris en portant q_t en fonction de t_{1/2} (figures V. 18 19) permet d’évaluer les valeurs de k_{int}. Généralement l’ordonnée à l’origine est due à la présence d’une résistance de transfert de matière dans le film liquide [71]. Afin de prévoir le mécanisme impliqué dans le processus d’adsorption du RD sur le charbon actif. Si le tracé de la courbe est une droite linéaire et passe par l’ordonné à l’origine confirme que la diffusion

intra-particulaire joue un rôle important dans l'adsorption du colorant. La valeur de la constante C nous renseigne sur l'épaisseur de la couche limite. En effet, la résistance aux transferts de masse est d'autant importante que la constante C est grande [71]. Dans cette étude, les résultats obtenus regroupés dans le tableau V.5. On observe une diminution des constants C et K_{int} à partir de 0,2g/l à 1,2g/l dans le cas « diffusion intra-particule » appliquées à l'adsorption de colorant sur le charbon actif : a) La dose du charbon actif.

Dans le cas : « diffusion intra-particule » appliquées à l'adsorption de colorant sur le charbon actif : b) pH initiale on observe une augmentation de constant k_{int} à partir de pH=2 à pH=6 et une diminution à partir de pH=6 à pH=10. pour le $R^2 \sim 1$ dans les deux cas, indiquant l'importance de la diffusion intra-particulaire.

V.6. Etude Thermodynamique

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. [72]

Dans cette partie, les grandeurs thermodynamiques relatives au processus d'adsorption, à savoir l'énergie libre de Gibbs (ΔG), l'enthalpie (ΔH), ainsi que l'entropie (ΔS) sont calculées. Pour ce faire, le graphique de $\ln(\rho K_d)$ en fonction de $f(1/T)$ est tracé, et ce pour différentes températures (20, 30, 40, 50°C) Figure V.20. La valeur de l'entropie (ΔS) est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine, celle de l'enthalpie (ΔH) à partir de la pente, alors que celle de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) à partir de l'équation de VantHoff précédemment citée

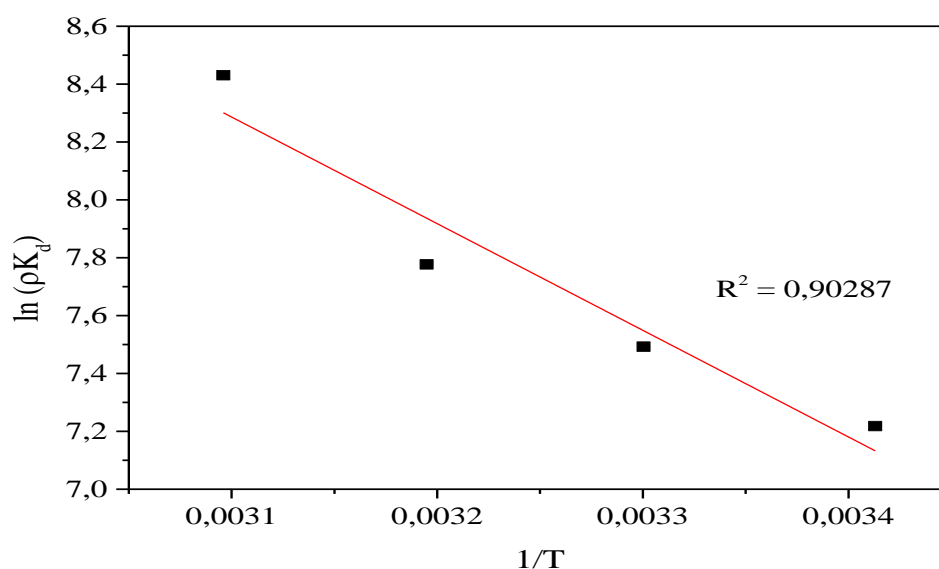


Figure V.19. Représentation de $\ln(\rho K_d)$ en fonction de la température ($1/T$).

Nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbant étudiés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.6

Tableau V.6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de RD227 par charbon actif.

ΔS (J/mol)	ΔH (kJ/mol*K)	ΔG (kJ/mol)			
		20°C (293K)	30°C (303K)	40°C (313K)	50°C (323K)
163,886	30,643	-17,376	-19,015	-20,653	-22,292

Dans le tableau V.6 sont données les valeurs des grandeurs thermodynamiques (ΔG , ΔH , ΔS) calculées. Ces résultats montrent que : Toutes les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) sont négatives et leur négativité augmente avec l'augmentation de la température, ceci indique que l'adsorption du RD227 sur CA est spontanée, et thermodynamiquement favorable, notamment aux températures élevées [73], [74].

La valeur négative de l'enthalpie (ΔH) indique que cette adsorption est exothermique [74], caractéristiques d'un phénomène de physisorption [73]. La valeur positive de l'entropie (ΔS) traduit l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide pendant le processus d'adsorption, ce qui indique l'existence d'une affinité entre le RD227 et CA [75]. Les résultats comparatifs dans le tableau V.7 suivant :

Tableau V.7. Les résultats comparatifs

Adsorbants	colorants	Température °C	ΔH (Kj/mol*k)	ΔS (j/mol)	ΔG (Kj/mol)	Références
CA (ZiziphusJijiba)	Rouge Maxilon	20	26,542	0,195	-30,726	[71]
		30			-32,652	
		40			-34,578	
		50			-36,504	
CA (Noyau d'olive)	Bleu basique 41	20	69,984	261,195	-6,836	[73]
		30			-8,764	
		40			-11,615	
		50			-14,640	
	Bleu basique 28	20	55,355	209,88	-5,929	
		30			-8,063	
	40		-10,109			

		50			-12,220	
CA (PFSC)	Orange II	25	53,09	0,189	-3,372	[70]
		35			-5,134	
		45			-7,163	
	Acide rouge 88	25	9,366	0,049	-5,351	
		35			-5,676	
		45			-6,342	
	Rouge amarante	25	-9,272	-0,025	-2,211	
		35			-1,585	
		45			-1,747	

V.7.Régénération du charbon actif (Cycle de vie)

Les rendements d'élimination du RD227 en fonction de nombre de cycle sont représentés dans la figure V.20.

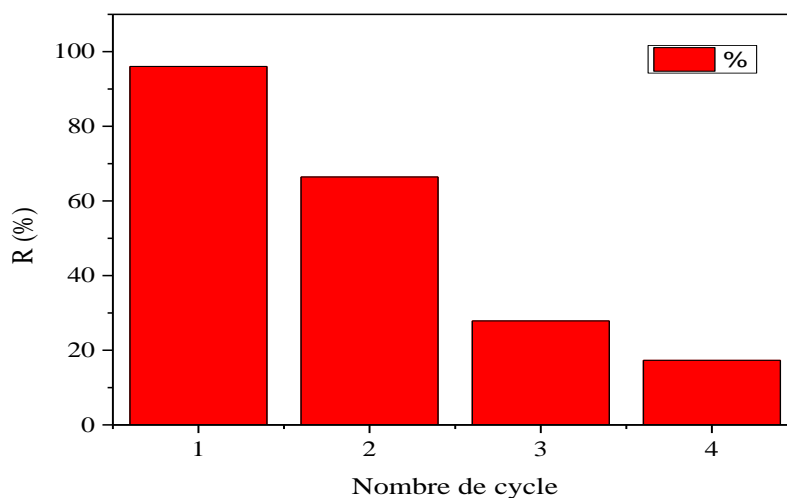


Figure V.20. Le rendement d'élimination des différents de nombre de cycle

La figure montre le rendement d'élimination du colorant RD sur le CA préparé en général. Dans le premier cycle, nous obtenons le meilleur rendement d'élimination. Nous notons également que la régénération répétée des cycles d'adsorption, le rendement d'élimination du colorant sur du charbon actif diminue ce qui indique que le charbon actif perd de son efficacité avec la répétition, ceci est dû à la perte de sites actifs à la surface de la face adsorbée [75].

V.8. Conclusion

Après avoir fait une série d'expériences, la conclusion que nous avons tirée de notre étude sur l'élimination du colorant anionique, Rouge direct 227 (RD227) par adsorption sur charbon actif à base des noyaux de jujubier activé par voie chimique H_3PO_4 en milieu aqueux est la suivante : L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier FTIR dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} , nous avons reporté spectre infrarouge de d'échantillon étudié sur la figure. Les bandes d'adsorption peuvent être attribuées à la vibration de la valence asymétrique du CO_2 , présence des bandes d'absorption correspondant à la vibration de valence des liaisons $C=C$ des aromatiques et peuvent être attribuée à la vibration d'élongation d'un groupement éther CH_2-O-CH_2 . [69]

Étudier l'effet de certains paramètres pour obtenir le rendement d'élimination de ce colorant sur charbon actif est idéal. Dans les conditions opératoires suivantes :

Grâce à notre étude, nous avons conclu que le charbon actif préparé est plus efficace pour éliminer les colorants que le charbon actif commercial, et à partir de celui-ci, nous avons réalisé toutes les études sur le charbon actif préparé.

L'étude de l'influence de certains paramètres montre que les rendements d'élimination de ce colorant sur le charbon actif sont optimales dans les conditions opératoires suivantes: $pH=2$; la dose de charbon actif de 0,3 g/L ; des concentrations initiales en colorant de (100 mg/L) et $T=20\pm$ °C.

Nous avons également observé une augmentation de l'efficacité d'élimination avec une augmentation de la masse de charbon actif jusqu'à l'élimination presque totale de 98,28%

L'étude des isothermes d'adsorption à l'équilibre montre que le modèle de Langmuir représente parfaitement les données expérimentales.

L'étude de la cinétique d'adsorption montre que le modèle pseudo-second ordre est le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption.

L'étude de la cinétique intra particulière a révélé que pour le processus d'adsorption du colorant RD227 sur le charbon, le mécanisme de transfert du colorant n'est pas limité par l'étape de la diffusion intraparticulaire

L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption du colorant RD227 sur le charbon est de type physique, et sa réaction est spontanée.

Au final, nous avons conclu que le charbon actif peut se régénérer jusqu'à 4 cycles, car il perd son efficacité avec la répétition, en raison de la perte de sites actifs.

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail est d'étudier le processus d'adsorption pour l'élimination d'un colorant anionique (Rouge Direct 227). L'élimination de ce type de pollution permet d'obtenir une eau traitée de qualité telle qu'elle puisse être réutilisée pour un certain nombre d'applications. Cette technique est basée sur une séparation physique (Adsorption) sur charbon actif qui permet de retenir une large gamme de colorants.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance du problème de la pollution générée par les effluents de l'industrie textile, chargés en colorants. Le matériau utilisé ainsi que les modèles classiques des isothermes d'équilibre et les modèles cinétique pour décrire ce phénomène ont été également présentés.

Dans cette étude, nous avons utilisé les noyaux de jujubier pour préparer un charbon actif, ces noyaux activés par voie chimique (l'acide phosphorique H_3PO_4) pour éliminer le colorant RD227 par le procédé d'adsorption sur le charbon actif.

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier FTIR dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} , nous avons reporté spectre infrarouge de d'échantillon étudié sur la figure Les bandes d'adsorption peuvent être attribuées à la vibration de la valence asymétrique du CO_2 , présence des bandes d'absorption correspondant à la vibration de valence des liaisons C=C des aromatiques et peuvent être attribuée à la vibration d'élongation d'un groupement éther CH_2-O-CH_2 . [69]

L'étude de l'influence de certains paramètres opératoire influençant l'adsorption du RD227 sur notre charbon actif tels que le temps de contact, le pH initial de la solution, la dose du charbon actif, la concentration initiale en colorant et la température ; sur le rendement d'élimination du colorant RD227. Cette étude montrée que:

Pour le temps de contact, le rendement d'élimination du RD227 est très rapide jusqu'à l'élimination totale. La diminution du rendement d'élimination avec l'augmentation du pH.

La quantité de colorant RD227 éliminée est favorisée par l'augmentation de la dose du charbon actif.

L'augmentation de la concentration initiale du RD227 accompagnée une diminution de rendement d'élimination.

Une amélioration du rendement d'élimination du RD227 avec l'augmentation de la température allant de 25 à 50 °C.

Les résultats obtenus ont été adaptés aux modèles cinétiques, aux isothermes d'adsorption et étude thermodynamique.

La modélisation des isothermes d'adsorption nous a permis de montrer que le modèle de Langmuir décrit parfaitement les résultats d'adsorption du colorant ; avec une valeur de la capacité d'adsorption maximale du type L.

La cinétique d'adsorption a été bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre.

L'étude de la cinétique intra particulaire a révélé que le processus d'adsorption du colorant RD227 sur le charbon le mécanisme de transfert du colorant n'est pas limité par l'étape de la diffusion intra particulaire

L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption du colorant RD227 sur le charbon est de type physique, et sa réaction est spontanée. Les résultats des analyses physicochimiques obtenus après l'adsorption du rejet réel ; sur notre charbon actif sont satisfaisants. Donc, on peut conclure que cette étude a démontré que les noyaux de jujubier activés chimiquement peuvent être utilisés comme nouvel adsorbant pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles.

Les résultats obtenus de l'étude de régénération nous avons conclu que le charbon actif peut se régénérer jusqu'à 4 cycles, ensuite, il perd sa capacité à éliminer avec la répétition en raison de la perte de sites actifs.

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail. Comme perspectives à réaliser dans le futur.

Références bibliographiques

- [1] : Ch.Laoubi. La dégradation du bleu de méthylène par la photo catalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet). Pour l'obtention du diplôme de Master en chimie Option : Chimie Sciences Analytique et Environnement. Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de La Vie Département Des Sciences de la Matière
- [2] : N. Nait Merzug .Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. MÉMOIRE En vue de l'obtention du Diplôme de Magister Spécialité: Chimie physique et analytique Option: traitement des eaux et Environnement. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras. Faculté des Sciences Et La Technologie Département des Sciences de la matière.
- [3] : A. Bellague. Etude de la Dégradation des Colorants Organiques de Textile par Photo catalyse, Comparaison avec d'autres Procédés d'Oxydation Avancées (POA). Mémoire de master. Université aboubakr belkaid – Tlemcen faculté des sciences département de chimie
- [4] : Science Direct. Sabah Elbariji et el... (C.R. Chimie 9(2006) 1314-1321). Communication/ Preliminary Communication Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels.
- [5] : M. Daoud, O.Benturki. L'Activation d'un Charbon à Base de Noyaux de Jujubes et Application à l'Environnement. Adsorption d'un Colorant de Textile. Laboratoire d'Etude Physico-chimique des Matériaux et Application à l'Environnement. Faculté de Chimie. USTHB BP 32 El-alias, 16111, Bab Ezzouar. Alger, Algérie.
- [6] : M.Bagane, S. Guiza. Elimination d'un colorant des Effluents de l'industrie textile par adsorption. Ann. Chim. Sci. Mat, 2000, 25, pp. 615-626.
- [7] : Z. Menouer. Elimination de deux colorants de l'industrie textile par une argile naturelle purifiée. Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de master en agronomie Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie. Spécialité : Gestion conservatoire des eaux des sols et de l'environnement
- [8]: B.Benguella, A.Yacouta-Nour. Science Direct (C.R. chimie (2009) 762-771. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin – laboratoire du chimie inorganique et environnement. Département de chimie. Faculté des sciences. Université de Tlemcen.

- [9] : A.Belayachi. Elimination des colorants anionique par Adsorption, électrocoagulation et Fenton. Mémoire présente pour l'obtention du diplôme de doctorat en science. Spécialité chimie. Faculté des sciences exactes et de l'informatique. Université AbdeHamideIbenBadis. Mostaganem.
- [10] : N.Lamri. Elimination du colorant orange ii en solution queues, par voie photochimique et par adsorption. Option: chimie analytique, physique et environnement. Mémoire présente en vue de l'obtention du diplôme de magister en chimie. Université m'entoure de Constantine faculté des sciences exactes département de chimie
- [11] : J. S Taylor, E. P Jacobs. Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1- 9.70.
- [12] : V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R .Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, Desalination 78, 1990, 257- 277.
- [13] : B .Van Der Bruggen, Lejon L, Vandecasteele C, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, Environ. Sci. Techn, 37, 2003, 3733-3738.
- [14] : C. Anselme, E. P Jacobs, Water treatment membrane processes, New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996, pp. 401- 1087.
- [15] : N. Merzoug, Application des tiges de dattes dans l'adsorption des polluants organiques », Mémoire Magister, Université de Souk Ahras, 2014.
- [16] : S.Boumaza, Etude d'un procédé intégré pour l'élimination de colorants : Couplage de l'adsorption et de la photocatalyse. Présentée pour l'obtention du grade de DOCTORAT EN SCIENCE. EN CHIMIE. Spécialité: Chimie Physique et théorique.
- [17] : H. Maiza (200), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p. 3, 4.
- [18]: C. Anselme, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw Hill, New York, (1996) p. 401-1087

- [19] : N. Sedira. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [20]: M. Kaustubha, D. Das, M. N. BISWASOU, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectonagrandis sawdust by ZnCl₂ activation, Chemical Engineering Journal vol 115, p. 121–131, 2005.
- [21]: D. M. Nevskaja, A. Guerrero-Ruiz, Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons, Journal of Colloid and Interface Science vol. 234, p.316–321, 2001
- [22] :F. Al Mardini, Etude de d'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat. Université de Poitiers (2008).
- [23]: Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A., Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes : a comprehensive review, Desalin.280 (2011) 13.
- [24] :E. Mechrafi. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc. (2002).
- [25]:G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - Applied Geochemistry, 22, (2007), 249-275
- [26] :T. Daoud. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La StreptomycesRimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [27]:E. Demirbas, Adsorption of cobalt (II) ions from solution onto activated carbon prepared from hezlmur shells, Adsor. And Technology, V21, N10 (2003).
- [28]:S. Dawood, T. K. Sen. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic , kinetics, mechanism and process design. Water Research 46 (2012) 1933-1946.
- [29]:I. Langmuir, « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum », J. Am. Chem. Soc. 40, (1918) 1361-1403.

- [30]:M. J Temkin and V. Pyzhev, Recent modifications to langumir isotherms, Actaphysicochimica. U. R. S., V12 (1940) 217-222
- [31] :S. Aggooun, M. Goudjil. Etude de la biosorption d'un colorant synthétique en milieu aqueux sur un matériau d'origine végétal. Mémoire de Master. Université de khemismiliana (2016).
- [32] : H.Belayachi, A.Belayachi. « élimination du rouge de Congo par adsorption », mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem (2006).
- [33]:S.J.Allen, G. Mckay, K.Y.H. Khander; Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. J.Chemical Technology and Biotechnol: 45 (1989), 291-302.
- [34]: Y. s. Ho, Mckay G., Pseudo-second order model for sorption processes, Press Biochemistry, V34, Issue 5, (1999) 45-455.
- [35]:F-C. WU, R-L Teng, R-S. Juang; kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay; Environmental Technology: 23 (2001), 721-729.
- [36]:N.Doufene. Intensification de l'élimination de polluants émergents par procédé séparatif: Modélisation et optimisation. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2019).
- [37]:A. A. Ahmad and B. H. Hameed, "Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste," J. Hazard. Mater., vol. 175, no. 1–3, pp. 298–303, 2010.
- [38] :M.Labed, S.Chekima, S.Labri. Dépollution par charbon actif d'une eau contaminée par bleu de méthylène. Mémoire de Master.UniversitéEchahidHammaLakhdar. El Oued (2017).
- [39]:Colin Colin -Cruz, A., Barrera Cruz, A., Barrera Cruz, A., Barrera -Diaz, C., Jiménez Maleon , M.C.M., Cheick Fall. 2003 Activated Carbon from Sewage Suldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4.
- [40]: F. Driguez Rodriguez-Reinoso, F. Molina Reinoso, M. Molina-Sabio 1992. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation.
- [41] :Tatienne Ferreira d'Oliveira (2011). Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université d'Orléans. Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/ charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Ch.1 p36

- [42] : F. Driguez Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio . 1998. Textural and chemical character rization of micro porous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77: 271- 294.
- [43] :C. Ayral, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE. Thèse pour obtenir le grade de DOCTORAT Ch.1 p8 et 9, avril 2009.
- [44] :L. Khezaami. Production du charbon actif et son application en traitement des eaux Production et caractérisation des charbons actifs à partir du bois et autres déchets végétaux: application en traitement des eaux .France : Universitaires européennes,2010,p.21-25.
- [46]: M. Basso, L. Cukieman . Wastewater Treatment by Chemically Activated Carbons from Giant Reed: Effect of the Activation Atmosphere on Properties and Adsorptive Behavior. *Separation Science and Technology* ,2006,vol, 41,p .149–165
- [47]: J. Guo, A. Chong Lual. Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation. *Microporous and Mesoporous Materials*,1999,vol.32,p. 111–117
- [48] :CarmenManole Creanga (2007). Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'institut National Polytechnique de TOULOUSE ; procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). pA
- [49] :Z. Mexent, Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette. Thèse pour obtenir le grade de MASTER D'Université des Sciences et Techniques de Masuku. Ch.1 2012.
- [50] :N. Nasuha, B.H. Hameed. Adsorption of methylene blue from aqueus solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 783-786.
- [51] : B. Boukhari. Fabrication et application du charbon actif à partir des noyaux des dattes. Mémoire de magister : Génie de l'environnement, Biskra : Université Mohamed Khider–Biskra,2015,33p.

- [52] :H.Saygılı, F.Güzel, Y.Önalç .Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production* 93 (2015) 84-93.
- [53]:K.Y.FooB,H.Hameed. Microwave assisted preparation of activated carbon from pomelo skin for the removal of anionic and cationic dyes. *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 385-390
- [54]:Ch.Patra, R.Gupta, D.Bedadeep, S.Narayanasamy. Surface treated acid-activated carbon for adsorption of anionic azo dyes from single and binary adsorptive systems: A detail insight. *Environmental Pollution* 266 (2020) 115102.
- [55]:M.AutaB.H.Hameed. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 105(2013) 199-206
- [56]:Ch.Djilani, R. Zaghdoudi, F.Djazi, B.Bouчекима, A.Lallame ,A.Modarressif , M.Rogalskif. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of ChemicalEngineers* (2015) 1-10
- [57] :Site Web de la liste des plantes (en anglais) Consulté le 27 août 2021 Copie sur le site Web de Wayback Machine.
- [58] :M. Doaoud, O.Benturkib. Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile. *Revue des Energies Renouvelables SIENR'14 Ghardaïa* (2014) 155-162
- [59] :A. Hamidi, F. BEZZINA. Etude de l'élimination des colorants de l'industrie de textile par la méthode d'adsorption en solutions aqueuses, Mémoire de Master, Université Djilali BounaamaKhemis Miliana, 2016/2017
- [60]:M. Ahmed, S. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylen bleu adsorption on agricultural wastes-based activated carbons.*Fluid Phase Equilibra.* 317 (2012) 9-14.5
- [61] :N.Chaouch. Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physicochimique des eaux polluées, thèse doctorat, université hadj Lakhdar – Batna, (2014).

[62] :N. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination des polluants organiques. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse (2010).

[63] :Analyse et Caractérisation des matériaux par Diffraction des Rayons X (DRX) en Laboratoire. FILAB. Laboratoire d'analyse en Chimie Organique Minérale & Matériaux. [en ligne].Disponible sur : <https://filab.fr/filab-caracterise-vos-mineraux-par-drx/> .Consulté le (28/08/2021).

[64] : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Laboratoire Pluridisciplinaire de Criminalistique. [en ligne].Disponible sur : <https://www.lpc-expert.fr/instrumentation/84-spectrometre-infrarouge-a-transformee-de-fourier> .Consulté le (28/08/2021).

[65]: Direct Red 227.National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information.[en ligne].Disponible sur : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/C.I.-Direct-Red-227> .Consulté le (28/08/2021).

[66] : N . Berkane. Thème développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat en Chimie Option : Chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.

[67] : Z . Bahnes. Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif. Thèse pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences spécialité : chimie. Université Abdelhamid ibn badais Mostaganem faculté des sciences exactes et del'informatique département de chimie. Date de soutenance : 26 / 09 / 2018.

[68]. A. Hamidi, F. Bezzina. Etude de l'élimination des colorants de l'industrie de textile par la méthode d'adsorption en solutions aqueuses, Mémoire de Master, Université Djilali Bounaâma Khemis Miliana, 2016/2017.

[69] : M. Daoud, O. Benturki. L'Activation d'un Charbon à Base de Noyaux de Jujubes et Application à l'Environnement. Adsorption d'un Colorant de Textile. Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables, Ghardaïa – Algérie 13 et 14 Octobre 2014.

[70] : A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄; Journal of Hazardous Materials B119 (2005) 189–194.

- [71] : F. Benaichouba. Etude de l'élimination de colorant issu de l'industrie de textile par procédé d'adsorption en milieux aqueux : Application au traitement des rejets reels. Université Djilali Bounaama - KHEMIS MILIANA. 2018/2019.
- [72]: Rytwo, G., Ruiz-Hitzky, E., enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.71 (2003) 751.
- [73]: A. Mittal, D. Kaur, J. Mittal. "Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials". *Journal of Hazardous Materials*, 163, (2009)568-577.
- [74]: Y. s. Ho, Mckay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, V34, Issue 5, (1999) 45-465.
- [75]: R. Laib, S. Amokrane-Nibou, D. Nibouand, M. Trari. science direct, Recovery of recycled paper in the removal of the textile dye basic yellow 28: characterization and adsorptions studies. Received November3, 2018; accepted March26,2019

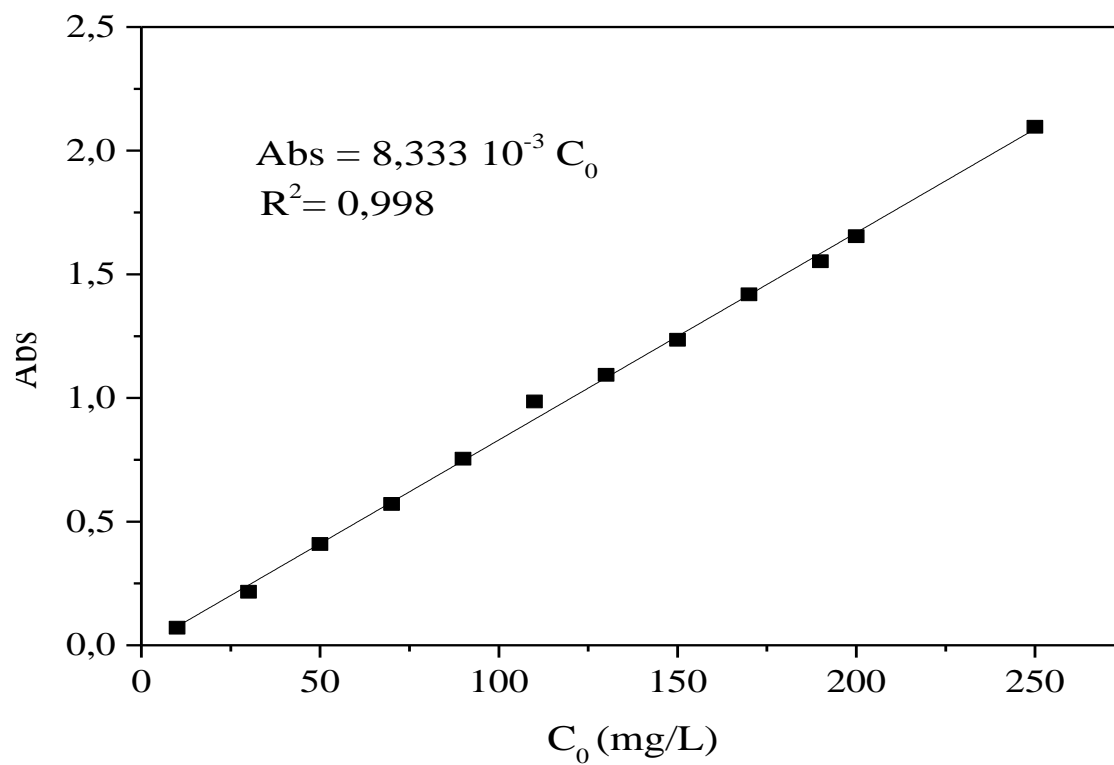


Figure : Courbe d'étalonnage de colorant utilisé : Rouge Direct 227 à pH=2.