



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdel Hamid Ibn Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : D / 2021

Thèse pour l'obtention du
DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : GENIE DES PROCÉDES

Présentée par
M^r DOUINAT Oukacha

*Application du Modèle de Complexation de Surface
pour l'élimination de polluants*

Date de soutenance : Le 15 /07/2021 à l'université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem

Devant le Jury :

Président	Mr. Nouredine BENDERDOUCHE	Pr.	Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem
Examineur	Mr. El Hadj ELANDALOUSSI	Pr.	Université Ahmed Zabana- Relizane
Examineur	Mr. Ahmed BOUCHERDOUD	M.C.A	Université Ahmed Zabana- Relizane
Directeur de thèse	Mr. Benaouda BESTANI	Pr.	Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem

REMERCIEMENTS

Je tiens, en premier lieu, à remercier mon Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, le temps et le courage pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (S.E.A.M.M), Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Faculté des sciences et de la technologie sous la direction de Monsieur Benaouda BESTANI, Professeur à l'Université de Mostaganem.

Je tiens à remercier sincèrement mon Professeur Benaouda BESTANI de m'avoir encadré durant mon Magistère et aussi ma thèse de Doctorat en science. Je lui exprime toute ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire, pour ses précieux conseils qui m'ont guidé et amené à réaliser cette thèse.

Je tiens à remercier aussi Monsieur Nouredine BENDERDOUCHE, Professeur à l'Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur El Hadj ELANDALOUSSI, professeur à l'université Ahmed Zabana de Relizane et Monsieur Ahmed BOUCHERDOUD, maître de conférences «A » de l'université Ahmed Zabana de Relizane pour leurs accords d'avoir accepté d'examiner mon travail.

J'adresse mes remerciements également à tous les membres du laboratoire (S.E.A.M.M). Enfin, je remercie, tous mes amis et mes collègues, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de cette thèse

DEDICACES

Avec tout amour et respect, je dédie ce travail :

À mes très chers parents qui ont su m'orienter et veiller toujours sur moi.

À mon seul cher frère : Abdelkader et mes chères sœurs : Kheira, Fatima, Oumelkheir et Zohra.

À ma chère épouse « Fatiha » et mon cher fils « Adem »

À la mémoire de ma grande mère et mon grand père, à qui je souhaite le paradis.

A tous mes oncles, mes tantes, toute la famille DOUINAT ; GHALI et DOUARA.

A tous mes professeurs qui nous ont formé et tous les membres du laboratoire « Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEAMM) ».

Je dédie aussi ce travail à tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé pour réaliser ce travail.

Table des matières

Remerciements	I
Dédicaces.....	II
Liste des tableaux.....	VII
Liste des figures.....	VIII
Liste des abréviations.....	X
Résumé	1
Introduction générale.....	4
I. Les eaux usées et leurs caractérisations	7
I.1 L'eau.....	7
I.2 Eaux usées	8
I.2.1 Types des eaux usées	8
I.2.2 Eaux pluviales.....	8
I.3 Règlementation Algérienne	8
I.4 Caractéristiques des eaux usées	9
I.4.1 Paramètres physiques.....	9
I.4.2 Paramètres Organoleptiques	11
I.4.3 Paramètres Chimiques	11
I.5 Impact des eaux usées.....	14
I.5.1 Impacte sur l'environnement	14
I.5.2 Impacte sur la santé humaine.....	14
I.6 Pollution engendrée par les colorants	14
I.6.1 Définition d'un colorant.....	15
I.6.2 Utilisations et applications des colorants	15
I.6.3 Classification des colorants.....	15
I.6.4 Toxicité des colorants	16
I.7 Références bibliographiques.....	18
II. Techniques de traitement des eaux contaminées par les colorants	21
II.1 Traitement biologique.....	21
II.1.1 Traitement aérobie.....	21
II.1.2 Traitement anaérobie.....	21
II.2 Méthodes chimiques	22
II.2.1 Procédés d'oxydation classique.....	22
II.2.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)	23

II.3	Procédés physiques	23
II.3.1	Filtration membranaire	23
II.4	Procédé électrochimique.....	24
II.4.1	Procédé d'électrocoagulation	24
II.5	Méthodes physico-chimiques	25
II.5.1	Coagulation - floculation.....	25
II.5.2	Technique d'adsorption.....	27
II.6	Références bibliographiques.....	41
III.	Matériaux adsorbants appliqués aux traitements des eaux chargées par les colorants .	45
III.1	Les adsorbants minéraux	45
III.1.1	Les argiles	45
III.1.2	Les zéolithes	46
III.1.3	Les alumines activées.....	47
III.1.4	Les gels de silice	47
III.2	Les adsorbants à base de polymère.....	47
III.3	Les biosorbants	47
III.4	Le charbon actif.....	48
III.4.1	Formes de charbon actif	48
III.4.2	Charbon actif en poudre (CAP).....	48
III.4.3	Charbon actif granulé (CAG).....	50
III.5	Structure poreuse du charbon actif	52
III.6	Utilisations spécifiques des charbons actifs	52
III.7	Sources du charbon actif.....	53
III.8	Etapes de fabrication du charbon actif à partir d'un matériau végétal	54
III.8.1	La pyrolyse	54
III.8.2	Activation d'un matériau végétal	55
III.8.3	Activation physique.....	55
III.8.4	Activation chimique	55
III.9	Références bibliographiques.....	56
IV.	Matériels et Méthodes	60
IV.1	Préparation des charbons actifs à partir des feuilles d'olivier	60
IV.1.1	Présentation de la matière première	60
IV.1.2	Broyage et tamisage	60
IV.1.3	Elaboration du Charbon Actif N°1 (CAH ₂ SO ₄ -30%)	60

IV.1.4	Elaboration du Charbon Actif N°2 (CAKOH-30%)	61
IV.2	Techniques de caractérisation des charbons actifs élaborés	63
IV.2.1	Détermination de l'indice d'iode.....	63
IV.2.2	Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène.....	65
IV.2.3	Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène	65
IV.2.4	Détermination du Burn-off du charbon actif.....	66
IV.2.5	Détermination du pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz}).....	67
IV.2.6	Mise en évidence des propriétés acides des charbons actifs élaborés.....	67
IV.2.7	Analyse IRTF	69
IV.2.8	Analyse élémentaire et structure morphologique (MEB/EDS).....	71
IV.3	Polluants organiques étudiés	73
IV.3.1	Caractéristiques physico-chimiques des polluants organiques étudiés	73
IV.4	Méthode d'analyse des polluants organiques étudiés :.....	76
IV.4.1	Loi d'absorption	76
IV.5	Détermination de la courbe d'étalonnage de la Chrysoïdine R	77
IV.5.1	Préparation de la solution mère I (SMI).....	77
IV.5.2	Préparation des solutions filles.....	77
IV.5.3	Détermination de la longueur d'onde maximale	77
IV.5.4	Etablissement de la courbe d'étalonnage	78
IV.6	Détermination de la courbe d'étalonnage de la Rosaniline Base	79
IV.6.1	Préparation de la solution mère I (SMI).....	79
IV.6.2	Préparation des solutions filles.....	79
IV.6.3	Détermination de la longueur d'onde maximale	79
IV.6.4	Etablissement de la courbe d'étalonnage	79
IV.7	Application à l'adsorption de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base	80
IV.7.1	Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	80
IV.7.2	Etude de l'influence de la dose des adsorbants préparés.....	81
IV.7.3	Courbes de l'adsorption en fonction du pH.....	81
IV.7.4	Etude de l'influence de la température.....	81
IV.7.5	Paramètres thermodynamiques.....	82
IV.7.6	Isothermes d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R.....	82
IV.7.7	Cinétique d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R.....	83
V.	Résultats et discussions.....	85
V.1	Détermination de l'indice d'iode pour les adsorbants élaborés.....	85

V.2	Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène	86
V.3	Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène	87
V.4	Degré d'activation (Burn-off) des charbons actifs élaborés	89
V.5	Mise en évidence des propriétés acides	89
V.5.1	Méthode de Boehm	89
V.6	Analyse IRTF	90
V.6.1	Identification des spectres infrarouges	90
V.7	pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})	92
V.8	Caractérisation chimique	93
V.8.1	Analyse élémentaire et structure morphologique (MEB/EDS)	93
V.9	Résultats d'adsorption de la Rosaniline base et de la Chrysoïdine R.....	95
V.9.1	Détermination des temps d'équilibre d'adsorption	95
V.9.2	Influence de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption.....	97
V.9.3	Courbes d'adsorption en fonction du pH	98
V.9.4	Influence de la température sur l'adsorption des deux colorants par les charbons 100	
V.9.5	Extraction des paramètres thermodynamiques.....	102
V.9.6	Isothermes d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R.....	102
V.9.7	Cinétique d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R.....	109
V.10	Conclusion générale	114
V.11	References bibliographiques.....	115

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels	9
Tableau I.2: Classes usuelles de turbidité (Norme NF EN 278888-ISO 7888).....	11
Tableau I.3: Classification des eaux d'après leur conductivité (Norme NF EN 27888-ISO 7888).....	12
Tableau I.4: Classification chimique et tinctoriale des colorants	16
Tableau III.1: Désignation de maille selon ASTM E11-95 et leurs équivalents (mm)	50
Tableau III.2: Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants	52
Tableau IV.1: Propriétés physico-chimiques de la Chrysoïdine R.....	74
Tableau IV.2: Propriétés physico-chimiques de Rosaniline Base.....	75
Tableau IV.3: Courbe d'étalonnage de la Chrysoïdine R.....	78
Tableau IV.4: Courbe d'étalonnage de la Rosaniline Base	79
Tableau V.1: Valeurs de l'indice d'iode pour les adsorbants étudiés	85
Tableau V.2: Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés	86
Tableau V.3: Valeurs de la surface accessible au Bleu de Méthylène des adsorbants étudiés	88
Tableau V.4: Valeurs du Burn-off des charbons actifs étudiés.....	89
Tableau V.5 : Identification des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs	89
Tableau V.6 : Valeurs des pH Point de charge zéro (pH_{pcz}) des différents adsorbants.....	92
Tableau V.7: Analyse élémentaire des adsorbants étudiés	93
Tableau V.8: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Rosaniline base et de Chrysoïdine R par les adsorbants (FONT ; CAH_2SO_4 -30% ; $CAKOH$ -30% et le CA Merck).....	102
Tableau V.9: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés à T ambiante	107
Tableau V.10: Comparaison des capacités d'adsorption de divers adsorbants pour la Chrysoïdine R et la Rosaniline Base.....	109
Tableau V.11: Paramètres de l'étude cinétique de l'adsorption des deux polluants.....	113

Liste des Figures

Figure I.1: Cycle de l'eau (ONU, 2006 ; Académie des sciences, 2006).....	7
Figure II.1: Schéma du principe de l'électrocoagulation	25
Figure II.2: Principe du phénomène de l'adsorption.....	27
Figure II.3: Modèle triple couches : PIH et PEH désignant respectivement le plan interne et le plan externe d' Helmholtz [22]	30
Figure II.4: Classification des isothermes selon Brunauer.....	35
Figure III.1: Structure de charbon actif	48
Figure III.2: Charbon actif en poudre	49
Figure III.3: Charbon actif granulé.....	50
Figure IV.1: Protocole d'élaboration des Charbons Actifs	62
Figure IV.2: Représentation des groupements fonctionnels basiques	67
Figure IV.3: Représentation des groupements fonctionnels acides.....	68
Figure IV.4: Schéma de fonctionnement de l'appareil IRTF.....	70
Figure IV.5 : La pastilleuse.	71
Figure IV.6 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS.....	73
Figure IV.7: Structure moléculaire de la Chrysoïdine R.....	74
Figure IV.8 : Structure moléculaire de la Rosaniline Base.	75
Figure IV.9: Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.	77
Figure IV.10: Droite d'étalonnage de la Chrysoïdine R ($\lambda_{\max}=450$ nm)	78
Figure IV.11: Courbe d'étalonnage de la Rosaniline Base ($\lambda_{\max}=542$ nm).	80
Figure V.1: Valeurs de l'indice d'iode pour les adsorbants étudiés.....	85
Figure V.2: Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants élaborés	86
Figure V.3: Isothermes linéaires de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les charbons actifs étudiés	87
Figure V.4: Valeurs de la surface accessible au Bleu de Méthylène pour les adsorbants élaborés	88
Figure V.5 : Spectres Infrarouge des adsorbants étudiés	91
Figure V.6 : Représentation du pH_{pcz} des adsorbants étudiés	92
Figure V.7: Spectre EDS de FONT.	93
Figure V.8: Image MEB de FONT.....	93
Figure V.9: Image MEB de CAH_2SO_4 -30%	94
Figure V.10: Spectre EDS de CAH_2SO_4 -30%.....	94
Figure V.11: Spectre EDS de CAKOH -30%.....	94
Figure V.12: Image MEB de CAKOH -30%.....	94

Figure V.13: Spectre EDX de CAMerck).....	94
Figure V.14: Image MEB de CAMerck.....	94
Figure V.15: Effet du temps sur l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés	96
Figure V.16: Effet du temps sur l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés	96
Figure V.17: Effet de la dose sur l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés.....	97
Figure V.18: Effet de la dose sur l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés	97
Figure V.19: Courbes d'adsorption de la Rosaniline B par les adsorbants : ([NaCl]=0,1N, T ambiante)	99
Figure V.20: Courbes d'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants : ([NaCl]=0,1N, T ambiante).....	99
Figure V.21: Effet de la température sur l'adsorption de la Rosaniline Base	100
Figure V.22: Effet de la température sur l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants préparés	100
Figure V.23: Evolution de $\ln(Kd)$ en fonction de $(1/T)$ pour l'adsorption de la Rosaniline Base	101
Figure V.24: Evolution de $\ln(Kd)$ en fonction de $(1/T)$ pour l'adsorption de la Chrysoïdine R	101
Figure V.25: Isothermes d'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés	103
Figure V.26: Isothermes d'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants préparés	103
Figure V.27: Isothermes de Langmuir linéaire de l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés	104
Figure V.28: Isothermes de Langmuir linéaire de l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés	105
Figure V.29: Isothermes de Freundlich linéaire de l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés	105
Figure V.30: Isothermes de Freundlich linéaire de l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés	106
Figure V.31: Pseudo 1 ^{er} ordre de l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés	109
Figure V.32: Pseudo 1 ^{er} ordre de l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés	110
Figure V.33: Pseudo 2 ^{ème} ordre d'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés	110
Figure V.34: Pseudo 2 ^{ème} ordre d'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés	111
Figure V.35: Diffusion intra particule de l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés	111
Figure V.36: Diffusion intra particule d'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés ..	112

Liste des abréviations

FONT : Feuilles d'Olivier Non Traités

CA : Charbons Actifs

MEB : Microscopique Electronique à Balayage

EDS : Spectroscopie dispersive de rayons X

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

MCS : Modèle de Complexation de Surface

CMA : Concentrations maximales admissibles

ONU : Organisation des Nations Unies

pH : Potentiel d'Hydrogène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DBO : Demande Biochimique en Oxygène

MES : Matières En Suspension

MVS : Matières Volatiles en Suspension

MMS : Matières Minérales en Suspension

NTU: Néphelométric Turbidity Unit

FTU: Formazin Turbidity Unit

CE: Conductivité Electrique

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

UNICEF : Fonds des Nations unies pour l'enfance

ADN : Acide désoxyribonucléique

URSS : Union des républiques socialistes soviétiques

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

PSA : Pressure Swing Adsorption (en Anglais) ou **APM** : adsorption à pression modulée (en français)

UV : Ultraviolet

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

EC : Electrocoagulation

OI : Osmose inverse

NF : Nanofiltration

UF: Ultrafiltration

MF: Microfiltration

GEA: Global Engineering Alliance

K_a : Coefficient de distribution

MON : Matière Organique Naturelle

CODB : Carbone Organique Biodégradable

CAP : Charbon actif en poudre

CAG : Charbon actif granulé

PIH: Plan Interne de Helmotz

PEH: Plan Externe de Helmotz

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

PSA: Pressure Swing Adsorption

CEFIC : Fédération Européenne des Fabricants de Produits Chimiques

BM: Bleu de Méthylène

BET : Brunauer-Emmett-Teller

pH_{pcz} : pH du point de charge zéro

T : Température (°C)

t : Temps (s)

Δ H° : Enthalpie (kJ/ mol)

Δ G° : Energie libre (kJ/ mol)

Δ S° : Entropie (J/mol.K)

Résumé

Résumé

L'objectif de notre travail consiste à la préparation de supports adsorbants à partir des feuilles d'olivier par modification chimique de leurs surfaces pour d'éventuelles applications à l'adsorption des polluants organiques tels que la Rosaniline Base et la Chrysoïdine R.

Les feuilles d'olivier ont subi des modifications chimiques de leur surface par des agents chimiques tels que H_2SO_4 à 30% et KOH à 30%, suivi par une pyrolyse à 500 °C pendant deux heures. Les Feuilles d'olivier non traités (FONT) et les charbons actifs préparés (CAH_2SO_4 -30% et $CAKOH$ -30%), ainsi que le charbon actif commercial de Merck (CA-Merck) ont été caractérisés par différentes techniques chimiques et physico-chimiques. L'analyse FTIR a révélé la présence de bandes d'absorption caractéristiques aux groupements phénoliques, acides carboxyliques et basiques sur la surface ces adsorbants.

Les résultats de caractérisation de la microporosité ont montré qu'il y a un développement de la structure poreuse au cours de cette modification de surface des feuilles d'olivier. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse microscopique électronique à balayage (MEB). La microanalyse à dispersion d'énergie (EDS) confirme la présence des hétéroatomes (Al et Si) liés à l'oxygène dans la composition chimique des feuilles d'olivier ainsi que les autres adsorbants étudiés qui forment une matrice organique sur laquelle des fonctions acides et basiques sont liées servant à fixer la Chrysoïdine R et la Rosaniline Base grâce à des interactions physiques ou chimiques. Les résultats d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R ont montré que l'adsorption de ces polluants organiques est de type de modèle de complexation de surface (MCS) externe car $\Delta H < 50 \text{ kJ/mol}$ avec tous les adsorbants préparés. L'étude de performance a montré que le charbon actif (CAH_2SO_4 -30%) est plus performant que celui de Merck (CA-Merck) car il possède une capacité d'adsorption de 158,73 mg/g pour la Chrysoïdine R et 357,14 mg/g pour la Rosaniline Base comparée à 129,87 mg/g pour le Chrysoïdine R et 270,27 mg/g pour la Rosaniline Base obtenues par CA-Merck. L'étude cinétique a montré que l'adsorption des deux polluants organiques obéit au modèle pseudo-second ordre. Donc, vu les performances obtenues du charbon actif CAH_2SO_4 -30%, il peut être utilisé dans les stations de traitement des eaux usées.

Mots clés : SCM, adsorption, dépollution, eaux usées, Chrysoïdine R, Rosaniline Base.

Abstract

The objective of our work was to prepare adsorbents from olive leaves by chemical surface modification for Rosaniline Base and Chrysoïdine R dyes removal from aqueous solutions.

Olive leaves were subjected to chemical surface modification using chemical agents such as (H₂SO₄-30% and KOH-30%) followed by pyrolysis at 500°C for two hours. Untreated olive leaves (FONT), prepared activated carbons (CAH₂SO₄-30%; CAKOH-30%), and the commercially available activated carbon from Merck n (CAMerck) were characterized by different chemical and physico-chemical techniques. The FTIR analysis revealed the presence of characteristic absorption bands such as phenolic, carboxylic and basic acid groups on the surface of the adsorbents studied. Characterization of the microporosity shows that there is a development of the porous structure during modification of the surface of olive leaves. This result was confirmed by scanning electron microscopic analysis (SEM). Energy dispersion microanalysis (EDS) confirms the presence of heteroatom (Al and Si) related to oxygen in the chemical composition of olive leaves as well as other adsorbents studied that form an organic matrix on which acid and basic functions are linked serving to attach Chrysoïdine R and Rosaniline Base through physical or chemical interactions. The adsorption results of Rosaniline Base and Chrysoïdine R show that adsorption of these organic pollutants is of external surface complexation model (MCS) type because $\Delta H < 50 \text{ kJ/mol}$ for all prepared adsorbents. This study shows that activated carbon (CAH₂SO₄-30%) is more efficient than activated carbon from Merck (CAMerck) because by having an adsorption capacity of 158.73 mg / g for Chrysoïdine R and 357.14 mg / g for Rosaniline Base while only 129.87 mg / g and 270.27 mg / g were obtained by CA-Merck for both pollutants respectively. The kinetic study shows that adsorption of Chrysoïdine R and Rosaniline Base follows the pseudo-second order model. Therefore, CAH₂SO₄-30% activated carbon is more efficient than Merck active carbon and can effectively be used in wastewater treatment.

Keywords: SCM, adsorption, depollution, wastewater, Chrysoïdine R, Rosaniline Base.

المخلص

كان الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مواد ممتصة من أوراق الزيتون بعد تعديل سطحها كيميائياً وتطبيقها على امتزاز الملوثات العضوية Rosaniline Base و Chrysoidine R.

خضعت أوراق الزيتون لتعديلات كيميائية على سطحها بواسطة عوامل كيميائية 30 % H₂SO₄ و 30% KOH. نتيجه الانحلال الحراري عند 500 درجة مئوية لمدة ساعتين. أوراق الزيتون غير المعالجة (FONT) والكربون المنشط المحضر 30% CAH₂SO₄، 30% CAKOH، بالإضافة إلى الكربون المنشط لشركة (CAMerck) Merck. أظهر تحليل FTIR وجود نطاقات امتصاص مميزة من حمض الفينول والكربوكسيل والمجموعات القاعدية على سطح الممتزات المدروسة. وقد أظهرت نتائج توصيف المسامية الدقيقة أن هناك تطوراً في البنية المسامية أثناء تعديل سطح أوراق الزيتون. تم تأكيد هذه النتيجة عن طريق مسح التحليل المجهر الإلكتروني (SEM). يؤكد التحليل الدقيق المشتت للطاقة (EDS) وجود ذرات غير متجانسة AL؛ Si مرتبطة بالأكسجين في التركيب الكيميائي لأوراق الزيتون بالإضافة إلى المواد الماصة الأخرى التي تمت دراستها والتي تشكل مصفوفة عضوية ترتبط بها الوظائف الحمضية والقواعد التي تعمل على الارتباط كريسودين R وقاعدة روزانيلين من خلال التفاعلات الفيزيائية أو الكيميائية. أظهرت نتائج امتزاز Rosaniline Base و Chrysoidine R ان امتزاز هذه الملوثات العضوية من نوع نموذج معقد السطح الخارجي (MCS) لأن $\Delta H > 50$ KJ/mol مع جميع المواد الماصة المحضرة. أظهرت دراسة الكفاءة أن الكربون المنشط 30% CAH₂SO₄ له قدرة امتزاز تبلغ 158.73 مغ / غ لـ Chrysoidine R و 357.14 مغ / غ لقاعدة Rosaniline والكربون المنشط من (CAMerck) له قدرة امتصاص 129.87 مغ / غ لـ Chrysoidine R و 270.27 مغ / غ لقاعدة Rosaniline. أظهرت الدراسة الحركية أن امتزاز Chrysoidine R و Rosaniline Base. يتبع نمط الدرجة الثانية. لذلك، فإن الكربون المنشط 30% CAH₂SO₄ أكثر كفاءة من الكربون المنشط لشركة Merck كما يمكن استخدامه في محطات معالجة مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية:

SCM، الامتزاز، إزالة التلوث المياه الملوثة، Rosaniline Base، Chrysoidine R.

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des eaux constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. L'organisation mondiale de la santé (OMS) et l'Union Européenne (UE) donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA) [1]. Les chercheurs scientifiques s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollution impliquée directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes.

Les effluents aqueux de différentes industries contiennent plusieurs types de polluants organiques qui empêchent la photosynthèse de la flore et peuvent affecter le cycle de nourriture de la vie aquatique à cause de leurs toxicités et de leurs effets cancérigènes et mutagènes [2]. Ces effluents peuvent être traités en utilisant des procédés physico-chimiques de séparation conventionnels comme l'adsorption [3, 4], l'osmose inverse, l'échange d'ions [5, 6], la coagulation, la précipitation et l'oxydation entre autres.

L'adsorption est l'une des techniques la plus utilisée pour l'élimination de micropolluants organiques sur supports adsorbants. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé à cause de sa grande capacité d'adsorber des espèces organiques [7,8], mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération qui limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels disponibles localement, moins coûteux, concrètement à partir de biomasses végétales.

La préparation de charbons actifs à partir des biomasses végétales est très intéressante du point de vue économique, car nous profitons à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

L'objectif de notre travail est d'éliminer des polluants organiques à partir des eaux simulées usées par la technique d'adsorption en utilisant comme supports adsorbants des charbons actifs élaborés à partir d'une biomasse végétale en l'occurrence les feuilles d'olivier localement au Laboratoire de Structure Elaboration et Application des matériaux moléculaires (S.E.A.M.M). Le critère principal du choix de ce déchet repose sur des considérations purement économiques et de sa composition ligno-cellulosique. Car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels n'ayant pas une utilité évidente pour une éventuelle valorisation afin de les utiliser pour des tâches bien spécifiques, soit à l'état brut ou après modifications ne nécessitant pas de grands investissement en apport d'énergie, pour une

amélioration notable de leur efficacité, car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Les polluants organiques choisis sont la Chrysoïdine R appartenant à la catégorie des colorants azoïques et la Rosaniline Base appartenant à la catégorie des colorants magenta. Ces deux polluants organiques sont toxiques et difficilement biodégradés en raison de leurs structures aromatiques complexes, qui fournissent aussi une stabilité aux agents physico-chimiques, thermiques et optiques de traitement [9].

La présente thèse est divisée en deux parties, une synthèse bibliographique qui comporte trois chapitres. Le premier chapitre est consacré aux eaux usées et leurs caractérisations, le deuxième chapitre présente les différentes techniques de traitement des eaux contaminées par les colorants, le troisième chapitre faisant l'objet d'une présentation générale sur les matériaux adsorbants appliqués aux traitements des eaux chargées par les colorants. Par contre, la deuxième partie représente l'expérimentation englobant deux chapitres, l'un est destiné aux matériels et méthodes où nous avons exposé toutes les étapes réalisées durant l'élaboration des charbons actifs, les différentes techniques utilisées pour leurs caractérisations et enfin leurs application pour l'élimination des deux polluants organiques en l'occurrence la Chrysoïdine R et la Rsaniline Base. Une étude comparative d'adsorption des deux polluants a été faite entre les charbons actifs préparés et le charbon actif commercial de Merck comme référentiel. Le dernier chapitre présente les résultats obtenus et leurs discussions suivi d'une conclusion générale sur les résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. PhD, thèse, E.D.S.T.S, Université de Limoges, 02-2003.
- [2] S.C. Booth, M.L. Workentine, A.M. Weljie, R.J. Turner, Metabolomics and its application to studying metal toxicity, *Metallomics*. **3** (2011)1142–1152.
- [3] S. Larous, A.H. Meniai, Removal of copper (II) from aqueous solution by agricultural by-products-sawdust. *Energy Proc.* **18** (2012)915–923.
- [4] K. Belaroui, A. Seghier, M. Hadjel, Synthesis of activated carbon based on apricot stones for wastewater treatment. *Desalin. Water Treat.* **52** (2014)1422–1433.
- [5] J. Peric, M. Trgo, N. Vukojevic Medvidovic, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite: a comparison of adsorption isotherms. *Water Res.* **38** (2004)1893–1899.
- [6] X. Zhao, W.H. Holl, G. Yun, Elimination of cadmium trace contaminations from drinking water. *Water Res.* **36** (2002) 851–858.
- [7] R. S. Juang, F. C. Wu, R. L. Tseng, *Environmental Technology*. **18** (1997) 525.
- [8] N. M. Mamdouh, M. S. El-Geundi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **50** (1991) 257.
- [9] K. Vijayaraghavan, S. Wook Won, Y-S. Yun, Treatment of complex Remazol dye effluent using sawdust and coal-based activated carbons; *Journal of Hazardous Materials*. **167** (2009) 790–796.

Chapitre I

Les eaux usées et leurs caractérisations

I. Les eaux usées et leurs caractérisations

I.1 L'eau

L'eau est l'un des corps chimiques le plus essentiel de notre planète possédant des propriétés exceptionnelles. L'eau recouvre 72 % de la surface de la terre. Pourtant, seule 0,65% de cette eau communément appelée eau douce est disponible dans les nappes souterraines (0,63%), les lacs et les rivières (0,02%). L'essentielle de l'eau présentée sur terre se trouve dans les océans (97,2%), l'eau glacée ne représente, pour sa part que 2,15% de l'eau potable.

Sous l'action du soleil, l'eau des océans, rivières, lacs s'évapore et gagne l'atmosphère. Au contact des couches d'air froid, la vapeur d'eau se condense en gouttelettes et forme des nuages. L'eau retombe ensuite lors des précipitations (sous forme de pluie, de neige ou de grêle) directement dans les océans ou sur les continents. Sur terre, l'eau ruisselle alors jusqu'aux rivières ou s'infiltrate dans les sols pour alimenter les nappes souterraines [1].

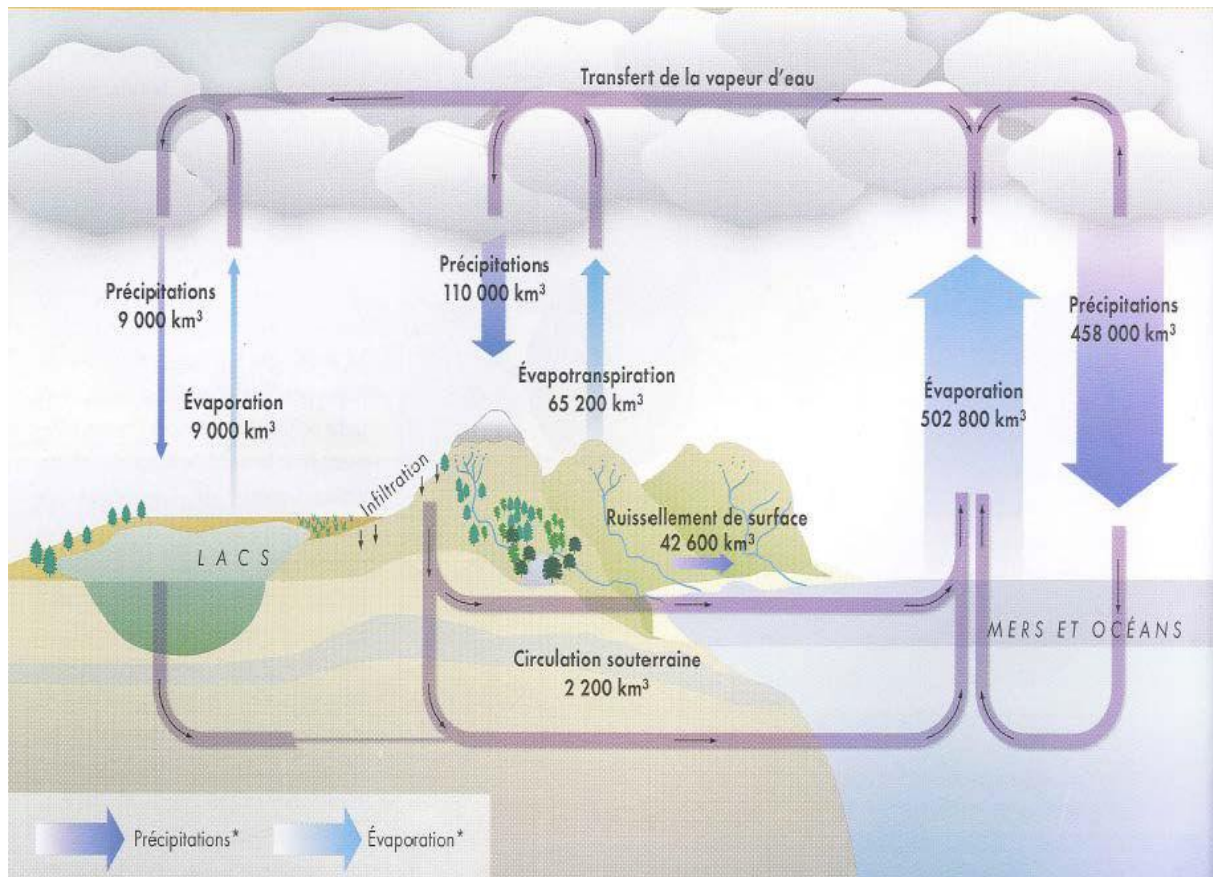


Figure I.1: Cycle de l'eau (ONU, 2006 ; Académie des sciences, 2006).

I.2 Eaux usées

On appelle une eau usée ou résiduaire toute eau provenant des activités anthropiques qui étant dégradée après usage. Cette eau transfère des quantités importantes de polluants (azote, phosphore, matière organique, métaux lourds, bactéries pathogènes etc....), ce qui détériore la qualité de l'eau pour les milieux récepteurs (rivières, lac,... etc.) [2].

I.2.1 Types des eaux usées

Selon l'origine des polluants, on classe les eaux usées en trois catégories :

I.2.1.1 Eaux usées domestiques

Elles résultent par des activités humaines. Ces eaux sont chargées en matière organique, azote et phosphore.

I.2.1.2 Eaux usées industrielles

Elles proviennent essentiellement des usines et des installations industrielles; ces eaux peuvent contenir des traces d'éléments métalliques (As, Pb, Cr, etc. ...), des solvants, des colorants, etc....

I.2.1.3 Eaux usées agricoles

Elles proviennent du lessivage des terres cultivées après leurs traitements par des engrais et des pesticides, l'utilisation extensive de ces produits sont à l'origine de la présence des nitrates et des traces d'éléments métalliques (Zn, Cu, Pb,...) dans ces eaux [3].

I.2.2 Eaux pluviales

Les eaux de pluie ruissellent dans les rues où sont accumulées de polluants atmosphériques, poussières, détritiques, suies de combustion et d'hydrocarbures rejetés par les véhicules. Les eaux de pluie, collectées normalement à la fois avec les eaux usées puis déversées dans les canalisations d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration, sont souvent drainées directement dans les rivières entraînant ainsi une pollution intense du milieu aquatique.

I.3 Règlementation Algérienne

Le décret exécutif N° 2006-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définit les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels; dans son article 12. Sont déterminées, les méthodes d'échantillonnage, de conservation et de manipulation des échantillons ainsi que les modalités d'analyses sont effectuées selon les normes algériennes en vigueur. Réhabilitation des installations vétustes avec tout de même une tolérance concernant

ces dernières quant au respect des valeurs minimales admises, en outre l'autocontrôle effectif. Le Tableau I.1, présente quelques exemples de valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels.

Tableau I.1: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels

Paramètre	Limites installation	Tolérance aux valeurs limites anciennes
Température (°C)	30	30
pH	6,5-8,5	6,5 - 8,5
DCO (mg/L)	120	130
DBO5 (mg/L)	35	40
MES (mg/L)	35	40
Indice de phénol (mg/L)	0,3	0,50
Cyanures (mg/L)	0,1	0,15
Mercure total (mg/L)	0,01	0,05
Plomb total (mg/L)	0,5	0,75

I.4 Caractéristiques des eaux usées

Les normes de rejet des eaux usées, fixent des indicateurs de qualité physico-chimique et biologique. Ce potentiel de pollution généralement exprimés en mg/L, est quantifié et apprécié par une série d'analyses. Certains de ses paramètres sont indicateurs de modifications que cette eau sera susceptible d'apporter aux milieux naturels récepteurs. Pour les eaux usées domestiques, industrielles et les effluents naturels, on peut retenir les analyses suivantes :

I.4.1 Paramètres physiques

Ils résultent de l'introduction dans un milieu de substances conduisant à son altération, en modifiant des caractéristiques physico-chimiques du milieu récepteur. La mesure de ces paramètres se fait au niveau des rejets, à l'entrée et à la sortie des usines de traitement et dans les milieux naturels [19].

I.4.1.1 La température

La température des milieux aqueux est un facteur écologique important. Sa variation peut perturber fortement le milieu aquatique, son augmentation entraîne la pollution

thermique. Elle joue aussi un rôle important dans la nitrification et la dénitrification biologique [20]. La nitrification est optimale pour des températures comprises entre 28 à 32°C par contre, elle est fortement diminuée pour des températures comprises entre 12 et 15°C et elle s'arrête pour des températures inférieures à 5°C [21]. Plusieurs paramètres dépendent de la température de l'eau tels le pH et l'oxygène dissous [22].

I.4.1.2 Matières en suspension (MES)

Les matières en suspension (MES) sont des particules de faibles tailles d'origine minérale et organique sous forme colloïdale en suspension dans les eaux usées [23]. Elles peuvent empêcher la pénétration de la lumière si leurs teneurs sont élevées, en diminuant l'oxygène dissous qui influe négativement sur l'état biologique des milieux aqueux tels que la mort des végétaux [24, 25]. Les MES s'expriment par la relation suivante:

$$MES = 0,30 (MMS) + 0,70 MVS$$

I.4.1.3 Matières volatiles en suspension (MVS)

Elles représentent la fraction organique des MES et sont obtenues par calcination de ces MES à 525°C pendant 2 heures. La différence de poids entre les MES à 105°C et à 525°C donne la « perte au feu » et correspond à la teneur en MVS en (mg/L) d'une eau [19].

I.4.1.4 Matières minérales en suspension (MMS)

Elles représentent le résultat d'une évaporation totale de l'eau, c'est-à-dire son « extrait sec » constitué à la fois par les matières en suspension et les matières solubles telles que les chlorures, les phosphates, etc. L'abondance des matières minérales en suspension dans l'eau permet d'augmenter la turbidité et de réduire la luminosité et par ce fait abaisse la productivité d'un cours d'eau, entraînant ainsi une chute en oxygène dissous et freinant les phénomènes photosynthétiques qui contribuent à la ré-aération de l'eau. Ce phénomène peut être accéléré par la présence d'une forte proportion de matières organiques consommatrices d'oxygène [26].

I.4.2 Paramètres Organoleptiques

I.4.2.1 La turbidité

La turbidité indique la réduction de limpidité de l'eau. Elle est due à la présence des matières en suspension non dissoutes (MES) provenant de l'érosion et du lessivage des sols, ou de la dégradation de la matière organique (animale et végétale) [27]. Elle s'exprime généralement en NTU (Néphelométric Turbidity Unit) ou FTU (Formazin Turbidity Unit) [28]. Le tableau suivant montre quelques valeurs usuelles de turbidité.

Tableau I.2: Classes usuelles de turbidité (Norme NF EN 278888-ISO 7888)

NTU < 5 Eau Claire
5 < NTU < 30 Eau légèrement trouble
NTU > 50 Eau trouble

I.4.2.2 La couleur

Une eau pure observée sous une lumière transmise sur une profondeur de plusieurs mètres émet une couleur bleu clair car les longueurs d'onde courtes sont peu absorbées alors que les grandes longueurs d'onde (rouge) sont absorbées très rapidement [29]. La coloration d'une eau est dite vraie ou réelle lorsqu'elle est due aux seules substances en solution. Elle est dite apparente quand les substances en suspension y ajoutent leur propre coloration [21].

I.4.3 Paramètres Chimiques

I.4.3.1 Potentiel d'Hydrogène (pH)

Le pH permet la mesure de la concentration des ions H_3O^+ dans un milieu aqueux en déduisant sa nature (acide, basique ou neutre) [28]. C'est un paramètre important pour le développement des organismes vivants dans les milieux aqueux. De plus, le pH influe sur le comportement de certains éléments comme les métaux dont il peut diminuer ou augmenter la mise en solution et donc la toxicité en rendant les métaux bio-disponibles. Généralement, les valeurs de pH des eaux naturelles sont comprises entre 6 et 8,5 [30].

I.4.3.2 Conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique est la propriété que possède une solution pour conduire le courant électrique. Elle s'exprime en micro Siemens par centimètre ($\mu\text{S/cm}$), sa mesure permet de fournir une indication précise sur la teneur en sels dissous (salinité de l'eau). Elle est peut-être utilisée comme indicateur de pollution des eaux dans les études environnementales [19].

Tableau I.3: Classification des eaux d'après leur conductivité (Norme NF EN 27888-ISO 7888).

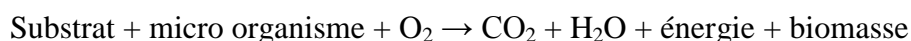
50 à 400 $\mu\text{ S/cm}$: qualités excellentes
400 à 750 $\mu\text{ S/cm}$: bonnes qualités
750 à 1500 $\mu\text{ S/cm}$: qualités médiocres mais eau utilisable
> 1500 $\mu\text{ S/cm}$: minéralisation excessive

I.4.3.3 Oxygène dissous

L'oxygène dissous est indispensable à la respiration des organismes vivants hétérotrophes. La concentration d'oxygène gazeux qui se trouve à l'état dissous dans l'eau est exprimée en $\text{mg d'O}_2/\text{L}$. Le dioxygène dissous provient essentiellement de l'atmosphère et de l'activité photosynthétique des algues et des plantes aquatiques. L'oxygène dissous disponible est limité par la solubilité de l'oxygène (maximum 9 mg/L à 20°C) [31]. Il dépend de nombreux facteurs comme la température de l'eau, le taux des éléments dissous dans le milieu, ainsi que la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère [28]. De plus, la présence des quantités importantes de matières organiques dans les eaux souvent d'origine anthropique, peut provoquer un déficit d'oxygène dissous dans le milieu aquatique. Cela est lié à la consommation de l'oxygène du milieu par les microorganismes qui dégradent des matières organiques [32, 33].

I.4.3.3.1 Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅)

La DBO₅ est définie comme étant la quantité d'oxygène consommée par les bactéries, à 20°C à l'obscurité et pendant 5 jours d'incubation d'un échantillon préalablementensemencé, elle est exprimée en mg d'O₂/L [19]. La DBO₅ permet de mesurer la quantité d'oxygène nécessaire à la décomposition des matières organiques via des phénomènes d'oxydation aérobie selon la réaction chimique suivante [19]:



Les valeurs de la DBO₅ indiquent la teneur des polluants biologiquement dégradables dans les milieux aquatiques.

I.4.3.3.2 Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en Oxygène (DCO) est définie comme étant la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation chimique de toute la matière organique biodégradable ou non, contenue dans les eaux à l'aide du dichromate de potassium à 150°C. Elle est exprimée en mg d'O₂/L.

I.4.3.4 La biodégradabilité

La biodégradabilité traduit l'aptitude d'un effluent à être décomposé ou oxydé par les micro-organismes qui interviennent dans le processus d'épuration biologique des eaux. La biodégradabilité est exprimée par un coefficient K , tel que, $K = \text{DCO} / \text{DBO}_5$:

*Si $K < 1,5$: cela signifie que les matières oxydables sont constituées en grande partie de matières fortement biodégradable ;

*Si $1,5 < K < 2,5$: les matières oxydables sont moyennement biodégradables,

*Si $2,5 < K < 3$: les matières oxydables sont peu biodégradables,

*Si $K > 3$: les matières oxydables sont non biodégradables.

Un coefficient K très élevé traduit la présence dans l'eau d'éléments inhibiteurs de la croissance bactérienne, tels que les sels métalliques, les détergents, les phénols, les hydrocarbures ... etc. [19].

I.5 Impact des eaux usées

Les eaux usées rejetées dans les milieux aquatiques sans traitement préalable peuvent causer des dégâts irréversibles vis-à-vis de la santé des êtres vivants et les écosystèmes.

I.5.1 Impacte sur l'environnement

Les rejets des eaux usées dans l'environnement causent de nombreux problèmes qui affectent directement sur la survie des organismes vivants et l'équilibre écologique. Par exemple, la présence de quantités excessives d'azote et de phosphore, engendrent le phénomène d'eutrophisation, qui favorise la prolifération des végétaux et diminue la quantité d'oxygène dissous, ce qui provoque à long terme la mort de nombreux organismes vivants au sein du milieu [4]. Le phénomène de l'infiltration des eaux usées chargées de polluants dans le sol provoque la dégradation de la qualité des eaux souterraines [3].

I.5.2 Impacte sur la santé humaine

Puisque l'eau est indispensable à la vie humaine, une mauvaise qualité de l'eau sera à l'origine de nombreuses maladies dans le monde, notamment dans les pays en développement où 80% des maladies sont dues à l'eau [5, 6].

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année 4 milliards de cas de diarrhée, en plus des millions d'autres cas de maladies, sont liés à un manque d'accès à l'eau propre pour la consommation humaine. Chaque année, il y a 1,7 million de personnes qui meurent à la suite de diarrhées, la plupart étant des enfants âgés de moins de cinq ans. La santé humaine est gravement touchée par les maladies liées à l'eau, de même que par la pollution due à des rejets de produits chimiques dans l'eau issus des différentes activités humaines. D'après l'UNICEF, 60% de la mortalité infantile dans le monde est due à des maladies infectieuses ou parasitaires, majoritairement liées à la pollution de l'eau [7, 8].

I.6 Pollution engendrée par les colorants

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'autoépuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître la pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité [9].

I.6.1 Définition d'un colorant

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser celles complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés «chromophores» qui sont des groupements : $C=O$, $C=S$, $-C=N$, $N=N$, $-N=O$, $-NO_2$, les molécules ainsi transformés deviennent chromogènes.

Les chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes introduits eux aussi dans les molécules et dénommés auxochromes.

Les auxochromes sont essentiellement les groupes : $-NR_2$, $-OH$, $-SH$, $-SO_3H$ et $-COOH$ et quelques-uns de leurs dérivés, ils possèdent des électrons non liants et les transitions impliquant des électrons qui sont responsables de leurs effets.

I.6.2 Utilisations et applications des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [18]:

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ... etc.)
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments),
- Dans l'industrie du bâtiment: peintures (pigments),
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants),
- Dans l'industrie des cosmétiques,
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles,
- Dans l'imprimerie (encre et papier).

I.6.3 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale. La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [17]. La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome. Le Tableau I.4 regroupe les colorants selon les deux types de classification.

Tableau I.4: Classification chimique et tinctoriale des colorants

Classification chimique	Classification tinctoriale
Colorants azoïques	A. Colorants solubles dans l'eau
Colorants anthraquinoniques	Colorants acides ou anioniques
Colorants indigoïdes	Colorants basiques ou cationiques
Colorants xanthène	Colorants de cuve
Colorants phtalocyanines	Colorants directs
Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane	Colorants à mordants
Les phtalocyanines	Colorants réactifs
Colorants nitrés et nitrosés	B. Colorants insolubles dans l'eau
	Colorants dispersés
	Colorants développés ou azoïques insolubles

I.6.4 Toxicité des colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants toxiques, raison pour la quelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industrielles. La toxicité des colorants est due à la présence de groupements pathogènes, de cyanures, de sels de baryum et de plomb dans leurs molécules [10].

Les groupements cancérigènes, sous forme électrophiles ou radicalaires, attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [11]. Les publications de N et M.MOLL, démontrent le danger de l'utilisation de ces colorants, mis en lumière par ces travaux, les exemples suivants sont édifiants [12]. Le E150 : (Caramel) : C'est un colorant culinaire traditionnel obtenu par chauffage du saccharose, on régularise le brunissement du saccharose en ajoutant, afin d'augmenter le rendement, de petites quantité d'ammoniaque (caramel ammoniacal), de carbonate alcalin ou des traces d'acide minérale au cours de chauffage, il y a formation du pyrazine et surtout de méthyl-4-imidazole à raison de 50 à 70 mg/kg de colorant. Ce composé est responsable de convulsion chez diverses espèces animales [13]. L'E161 : Xanthophylles. En Avril 1988, une recommandation a été faite aux états membres de l'UE, de limiter l'emploi de la canthaxanthine, avec proposition de l'interdire dans les fruits et légumes, y compris dans les soupes en sachet, produit boulanger et boissons [14]. L'E123 :

(Amarante) : C'est un colorant rouge bordeaux. L'amarante est connue du public en raison des autorisations conflictuelles dont il a été l'objet. Dans les années 70, les russes avaient montré un effet cancérigène et une auto-toxicité chez la souris. Ces résultats avaient entraîné sa suspension en URSS et aux USA. Ce colorant était utilisé à l'époque dans la confection de la grenadine, et sert jusqu'à aujourd'hui à teindre la laine [15]. Miller c'est intéressé, particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe $-N=N-$. La rupture des liaisons azoïques de ces derniers entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobine, caractérisée par empêchement du transport de l'oxygène dans le sang [16].

I.7 Références bibliographiques

- [1] C. Chouteau, Développement d'un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à cellules algales. Chimie, Procédés, Environnement. N° d'ordre : 04-ISAL-0066, (2004) 179 p.
- [2] F. Taghzout, Impact environnemental des rejets d'eau le long du littoral occidental Algérien, Mémoire de Magister. Université d'Oran (Algérie), (2015) 170 p.
- [3] MS. Metahri, Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou, Thèse de Doctorat. Université de Tizi-Ouzou (Algérie), (2012) 172 p.
- [4] A. Ivanowsky, Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu récepteur en zone urbaine. Cas de rejets dans la Marque à Villeneuve d'Ascq, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1 (France), (2016) 229 p.
- [5] A. Adjagodo, NC. Kelomè, EW. Vissin, et al, Pollution Physique et Bactériologique De L'eau Du Fleuve Dans La Basse Vallée De L'ouémé Pendant Les Périodes De Basses Et Hautes Eaux Au Bénin, European Scientific Journal, ESJ. (2017) 13.
- [6] I. Sy, D. Traoré, AN. Diène, et al, Eau potable, assainissement et risque de maladies diarrhéiques dans la Communauté Urbaine de Nouakchott, Mauritanie. Santé Publique. 29 (2017) 741–750.
- [7] J. Rouamba, E. Nikiema, S. Rouamba , et al, Accès à l'eau potable et risques sanitaires en zone périphérique de Ouagadougou, Burkina Faso, Revue d'Épidémiologie et de Santé Publique. 64 (2016) S211.
- [8] YSC. Some, TD. Soro, S. Ouedraogo, Étude de la prévalence des maladies liées à l'eau et influences des facteurs environnementaux dans l'arrondissement de Nomgr-Masson: cas du quartier Tanghin (Ouagadougou-Burkina Faso). International Journal of Biological and Chemical Sciences. 8 (2014) 289–303.
- [9] E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé 'électro-fenton' application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de doctorat, Université de Marne –La –Valle, (2004).
- [10] D. Duclos, La peur et le savoir, La société face à la science, la technique et leurs dangers, découverte, Paris, (1989).
- [11] A. Benabdessalem, Cours d'écologie. USTHB, OPU. (1989).
- [12] XZ. LI et M. Zhang, Water Science Technologie. 34 (1996) 49-55.
- [13] K. Winker, U. Wiesman, KH. Radek, Chemische Technik, Berlin DDR. (1994).

- [14] J.Fripla, J. Chaussdon et A. Djelli, Chimie Physique des phénomènes des surfaces : Application aux oxydes et aux silicates, Edition Msson et Cie (1971).
- [15] L. Robert, Adsorption, J.2730 (1989) 3.
- [16] C.H. Gilles, M. Cevan, T.A. Khawas et S. Smith, Chem. Soc , (1960) 3973.
- [17] J. Swamy, The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor, thèse doctorat, University Kingston, Ontario. Canada March, (1998).
- [18] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, Doc Méd Trav. 100 (2004) 565-576.
- [19] S. Mohammed, Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes, Cas de la Step Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de doctorat, Université mouloud mammeri de Tizi-Ouzou, (2012), 172p.
- [20] G. Leynaud, Les pollutions thermiques, influence de la température sur la vie aquatique B.T.I. Ministère de l'agriculture. (1968).
- [21] J. Rodier, L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, 8^{ème} Edition. Dunod, Paris (2005).
- [22] MF. Johnson, RL. Wilby, Seeing the landscape for the trees: metrics to guide riparian shade management in river catchments, Water Resources Research. 51 (2015) 3754–3769.
- [23] L. Tessier, Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine: identification de signatures naturelles et anthropiques, Thèse de Doctorat, Ecole des Ponts Paris Tech (France), (2003), 349 p.
- [24] S. Dutordoir , Bilan des flux de métaux, carbone organique et nutriments contenus dans une rivière alpine: part des rejets urbains de l'agglomération de Grenoble et apport amont (Isère et Drac), Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (France), (2014), 383 p.
- [25] J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, L'analyse de l'eau. Paris: Dunod, (2009).
- [26] J-P. Duguet, F. Bernazeau, D. Cleret, A. Gaid, A. Laplanche, J. Moles, A. Montiel, G. RIOU, P. Simon, Réglementation et traitement des eaux destinées à la consommation humaine. 1^{ère} édition. ASTEE (Association Scientifique et Technique pour l'environnement), (2006).
- [27] H. Hayzoun, Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou. Thèse de Doctorat. Université de Toulon (France), (2014) 175 p.
- [28] N. Nehme, Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban: approche environnementale. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), (2014), 359 p.

- [29] F. Rejsek, Analyse des eaux ; aspect réglementaire et techniques, Tome I. Edition Scrérén CRDPA quitaine, Bordeaux. 71 (2002) 144p.
- [30] E. Derwich , L. Benaabidate , A. Zian, et al., Caractérisation physico-chimique des eaux de la nappe alluviale du haut Sebou en aval de sa confluence avec Oued Fes, Larhyss Journal. (2010) 101–112.
- [31] P. Dufour, M. Slepoukha, l'Oxygène dissous en lagune Ebrié: influences de l'hydroclimat et des pollutions. Documents Scientifiques, Centre de Recherches Océanographiques, Abidjan. 6 (1975) 75–118.
- [32] V. Hull, L. Parrella, M. Falcucci, Modelling dissolved oxygen dynamics in coastal lagoons, Ecological Modelling. 211 (2008) 468–480.
- [33] R.J. Diaz, Overview of hypoxia around the world. Journal of environmental quality. 30 (2001) 275–281.

Chapitre II

Techniques de traitement des eaux contaminées par les colorants

II. Techniques de traitement des eaux contaminées par les colorants

Les eaux chargées par les colorants sont toxiques pour la flore et la faune et nécessitent un traitement approprié avant d'être rejetées dans l'environnement. Dans ce chapitre, on va rappeler brièvement les différentes techniques appliquées aux traitements des eaux contaminées par les colorants et la technique d'adsorption sur charbon actif sera détaillée car elle fait l'objet de notre travail.

II.1 Traitement biologique

Cette méthode est réalisée grâce à l'action des micro-organismes qui se nourrissent de différents polluants et s'adaptent à leurs différents types. Parmi lesquelles on peut citer : les bactéries, les algues, les champignons et les protozoaires [1]. Beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [2,3].

Les méthodes biologiques peuvent se produire selon deux modes: traitements aérobie, qui sont effectués en présence de l'oxygène et traitement anaérobie, dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

II.1.1 Traitement aérobie

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [4]. Notons cependant, que des colorants tels que les azoïques, acides et réactifs se sont révélés persistants et résistent à ce mode de traitement [5,6].

II.1.2 Traitement anaérobie

Ce procédé utilisé sur les boues résiduelles des stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage.

L'avantage de cette technique, repose sur la consommation modérée d'énergie d'où le coût opératoire faible. Ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble tels que les sucres, les graisses, les protéines,...etc. Mais le problème que peut rencontrer souvent cette technique, c'est la toxicité et la concentration élevée des polluants rejetés par les industries qui détruisent ces micro-organismes ce qui la rend inefficace [7- 9].

II.2 Méthodes chimiques

II.2.1 Procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classiques utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. L'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène, sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nano-filtration [10].

II.2.1.1 L'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit [11], notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou par d'autres oxydants.

II.2.1.2 L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [12].

II.2.1.3 Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer [11]. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffèrent en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisées étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

II.2.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Ces procédés regroupent entre autres, des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène [12].

II.2.2.1 Procédé d'oxydation avancée chimique (POAC)

Réaction de Fenton : La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [11].

II.2.2.2 Procédés d'oxydation avancée électrochimique (POAE)

Le traitement des effluents colorés électrochimiquement semble être plus intéressant, dans la mesure où il fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis sortant ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants. En plus, la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [13].

II.2.2.3 Procédés d'oxydation avancée photochimique (POAP)

La photo-dégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [12].

II.3 Procédés physiques

II.3.1 Filtration membranaire

La filtration sur membrane est une technique de séparation liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz ou gaz/gaz qui fait intervenir une membrane semi-perméable et

sélective sous l'effet d'une force motrice. Cette force motrice peut être soit un gradient de pression (cas de l'osmose inverse (OI), de la nanofiltration (NF), de l'ultrafiltration (UF) et de la microfiltration (MF), un gradient de concentration (cas de la dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (cas de l'électrodialyse) [27].

Parmi ces quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [23], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [24]. La nanofiltration 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" [25]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [26], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

II.4 Procédé électrochimique

II.4.1 Procédé d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [17]. La Figure II.1 présente le schéma du principe de l'électrocoagulation. La différence entre l'électrocoagulation (EC) et la coagulation chimique réside principalement dans la source des coagulants, qui sont générés électrochimiquement (in situ) dans l'une, et ajoutés directement sous forme de composés chimiques dans l'autre.

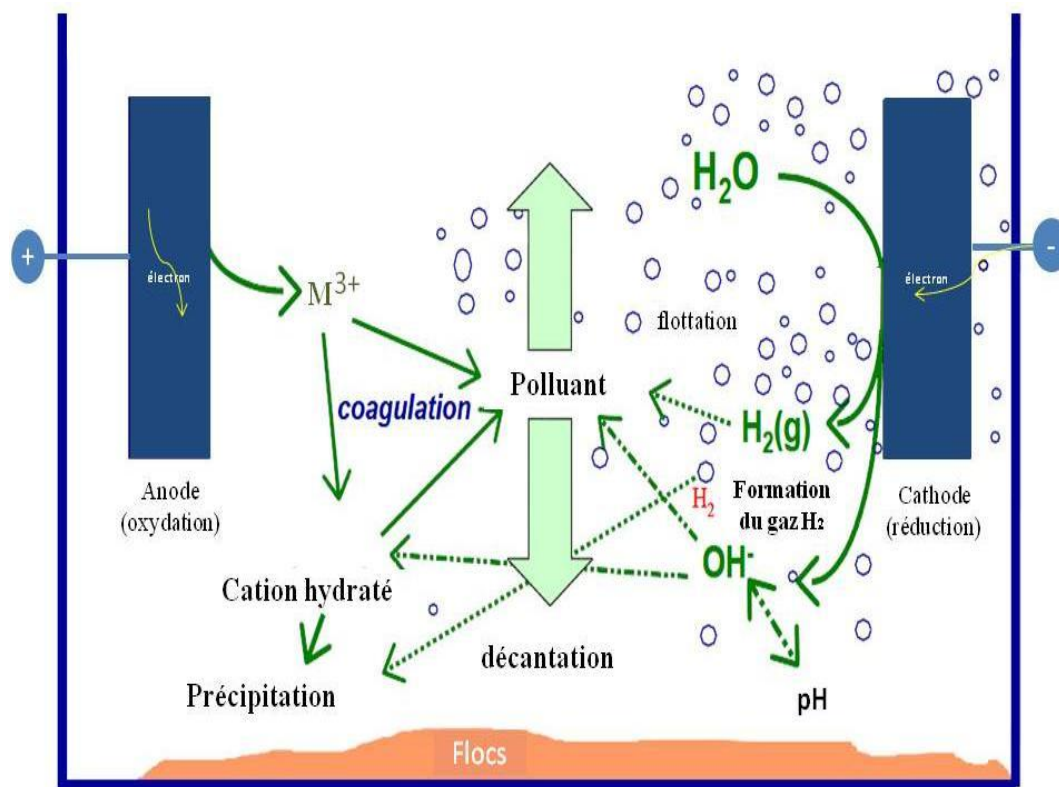


Figure II.1: Schéma du principe de l'électrocoagulation

Les procédés d'électrocoagulation sont largement utilisés dans le domaine des traitements des eaux, et ont montré leur flexibilité pour l'élimination de différentes formes de pollution et de polluants. Cependant, le procédé est particulièrement intéressant pour traiter des mélanges complexes comprenant une pollution organique, minérale, colorée ou de métaux lourds [18].

II.5 Méthodes physico-chimiques

II.5.1 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 flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués.

II.5.1.1 La coagulation

La coagulation est par définition le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales, qui peuvent notamment être obtenues par neutralisation de leurs charges électriques. Le produit utilisé pour cette neutralisation est appelé : coagulant. Les coagulants les plus communément employés dans la pratique se limitent au : sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3, nH_2O$, polychlorure d'aluminium $Al_nOH_mCl_{3n-m}$, chlorure ferrique $FeCl_3$, sulfate de fer $FeSO_4, nH_2O$ et le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$. Dans des cas particuliers, il est fait appel à : l'aluminate de soude $NaAlO_2$, la chaux CaO ou l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ pour attaquer la structure des matières à précipiter et favoriser ainsi la création d'un système moins stable susceptible d'être définitivement précipité par les réactifs cités précédemment [14].

II.5.1.2 La floculation

C'est l'agrégation des particules déchargées par transport et leur mise en contact les unes avec les autres. Elle conduit à la formation des floccs, capables d'être retenus dans une phase ultérieure du traitement de l'eau. On peut distinguer les floculants par leur nature (minérale ou organique), leur origine (synthétique ou naturelle) et le signe de leur charge électrique (anionique, cationique, non ionique). Parmi les floculants, on peut citer: les floculants minéraux et ceux organiques.

II.5.1.2.1 Les floculants minéraux

- **La silice activée** : c'est le premier floculant employé ; c'est encore actuellement celui qui peut donner les meilleurs résultats, principalement si on l'utilise conjointement avec du sulfate d'aluminium.

- **Les autres floculants minéraux** : on peut citer, certaines argiles, le carbonate de calcium précipité, le charbon actif en poudre, le sable fin...etc.

II.5.1.2.2 Les floculants organiques

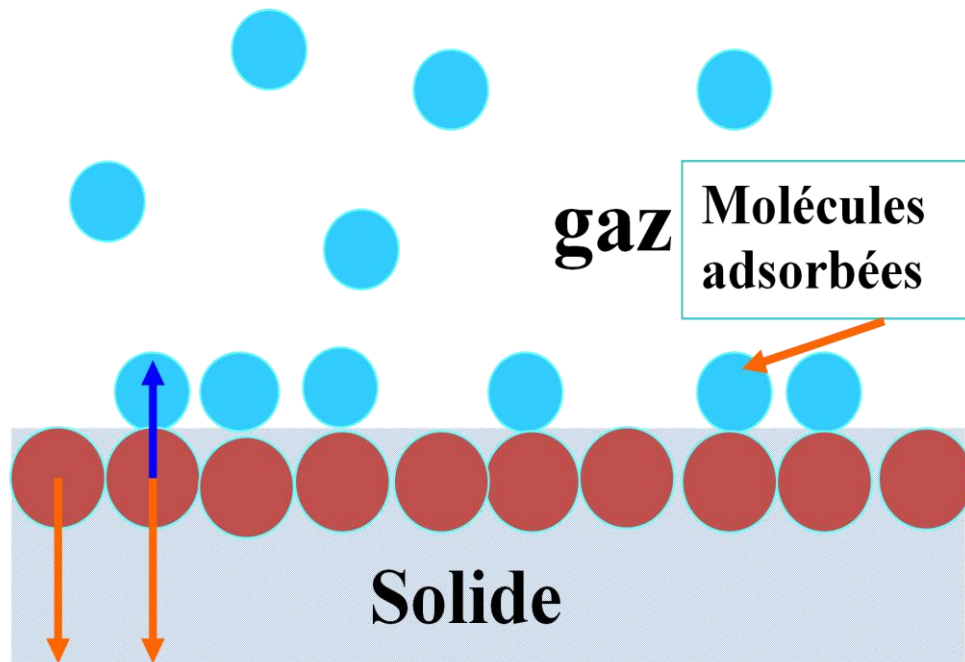
Certains floculants organiques sont fabriqués à partir de produits naturels : ce sont les alginates (extraits d'algues), les amidons (extraits de graines végétales), certains dérivés de la cellulose, certaines gommes...etc. D'autres floculants sont entièrement synthétisés. On distingue d'une part, les poly-acrylamides à longue chaîne et à haute masse molaire, et d'autre

part, les polyamines qui ont en général des chaînes plus courtes et de masses molaires plus basses. La séparation solide- liquide du floc formé et de l'eau peut se faire par filtration, par décantation ou flottation. Récemment, des polymères organiques développés à cet effet se sont avérés très efficaces en tant que coagulants des colorants même pour les colorants réactifs, avec une faible production de boues. Cependant, la majorité des polymères utilisés pour l'élimination des colorants sont cationiques (exemple: le colfloc RD, son effet est de coaguler les composéé aromatiques, il est spécifique pour les colorants réactifs) [15,16].

II.5.2 Technique d'adsorption

II.5.2.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui s'explique en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. La Figure II.2 présente le principe du phénomène de l'adsorption.



Adsorption de molécules de gaz

Figure II.2: Principe du phénomène de l'adsorption.

II.5.2.2 Types d'adsorption

Selon les liaisons chimiques mises en jeu, deux types d'adsorptions peuvent être distingués : l'adsorption non spécifique et l'adsorption spécifique.

II.5.2.2.1 Adsorption non spécifique

Ce type d'adsorption résulte des forces électrostatiques entre atomes portant des charges de signe différent. L'énergie de liaison est alors relativement faible. Par conséquent, les ions adsorbés sont facilement mobilisables en cas de changements physicochimiques du milieu. La présence des charges de surface peut provenir soit de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin (remplacement d'un cation trivalent par un divalent), soit de réactions chimiques de surface dues aux variations de pH [43].

Pour l'adsorption non spécifique, les ions adsorbés ne sont pas directement en contact avec la surface des particules du solide, mais ils sont présents au sein d'une sphère de molécules d'eau enrobant les particules du solide, appelées couche d'hydratation. On nomme ce type d'interaction complexe de sphère externe. L'adsorption non spécifique, également appelée physisorption [44,19], peut être subdivisée en deux phénomènes: la complexation surfacique de sphère externe et l'adsorption physique non spécifique.

II.5.2.2.1.1 Complexation surfacique de sphère externe

Cette Complexation a lieu dans la couche externe de Helmholtz (PEH) (Figure II.3). Les sites de surface du solide et les ions adsorbés sont séparés par la sphère d'hydratation qui accompagne ces derniers. Les interactions de type Van der Waals (énergie de l'ordre de 1 à 50 kJ. mol⁻¹) prédominent. Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité. Pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique). L'affinité des ions pour les sites de surface est fonction de plusieurs facteurs tels que la charge, le rayon hydraté et la spéciation du cation, et surtout la nature des sites de surface du solide.

II.5.2.2.1.2 Adsorption physique non spécifique

L'adsorption physique non spécifique, correspond à la compensation de la charge de surface du solide par des ions hydratés (contre-ions) situés dans la couche diffuse. Ces derniers ne forment pas de complexes avec les groupes fonctionnels de surface et sont

généralement désignés comme des *ions indifférents* (les ions dits indifférents n'ont qu'une interaction électrostatique avec la surface et n'ont aucune influence sur la charge et le point de charge nulle du solide). Cette interaction est conditionnée uniquement par la valence des ions adsorbés et la charge surfacique de la particule solide [45]. Dans la couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique. Dans les deux cas, les liaisons mises en jeu sont de types électrostatiques. Ces liaisons sont relativement faibles. De ce fait, les éléments sont facilement rémobilisables lors de changements physico-chimiques du milieu.

L'augmentation de la force ionique, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en ions dans la solution, favorise l'adsorption non spécifique. Ce mécanisme dépend du pH, qui :

- ✓ Régule la valeur et la densité des charges de surface ;
- ✓ Détermine l'activité des protons, qui, puisqu'ils réagissent avec les sites de surface, peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour accéder aux sites de surface ; et
- ✓ Conditionne la spéciation des métaux en solution.

II.5.2.2.2 Adsorption spécifique ou (chimisorption)

L'adsorption spécifique est assimilable à la formation d'un **complexe de sphère interne**, c'est-à-dire que le soluté et les sites de surface sont en contact direct (sans molécule d'eau interposée). Cette adsorption a lieu généralement dans la couche interne d' Helmholtz (PIH) (Figure II.3). Elle correspond à la mise en place d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface (ligands de surface) et les solutés accepteurs d'électrons (ions spécifiques) ; on parle alors de *chimisorption*.

Contrairement à l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique fait intervenir une liaison chimique forte, sans molécule d'eau interposée entre le groupement fonctionnel et la surface de l'ion adsorbé [20-21]. Les éléments adsorbés ainsi chimisorbés seront ainsi beaucoup moins susceptibles d'être mobilisés, d'où le complexe de sphère interne.

Trois types de liaison chimique sont à l'origine de la spécificité de la chimisorption entre l'ion et la matrice :

- ✓ Liaison ionique: un transfert d'électrons s'opère entre les atomes; l'attraction électrostatique de ces ions de charges opposées assurent la liaison du composé,

- ✓ Liaison covalente: avec partage plus ou moins égal d'électrons,
- ✓ Liaison covalente de coordination: les électrons partagés proviennent d'un seul des atomes partenaires.

Compte tenu de la nature des liaisons mises en jeu, les complexes formés sont très stables. L'adsorption spécifique est fortement dépendante du pH et est reliée à l'hydrolyse des ions adsorbés.

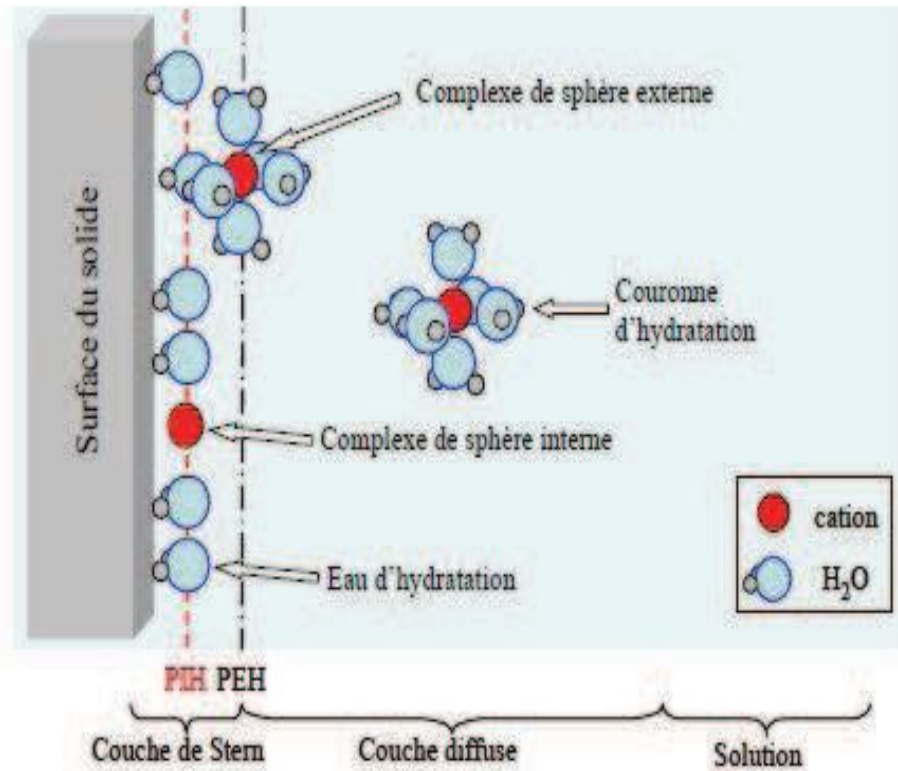


Figure II.3: Modèle triple couches : PIH et PEH désignant respectivement le plan interne et le plan externe d' Helmholtz [22]

II.5.2.3 Facteurs influençant l'adsorption

Parmi les divers facteurs pouvant influencer l'adsorption des colorants, on peut citer :

II.5.2.3.1 La température

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Ce paramètre affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Selon la nature du comportement d'interaction adsorbant-adsorbat devant le changement de la température, ce

denier tend à diminuer ou augmenter la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Puisque l'adsorption est un phénomène exothermique, l'augmentation de la température fait diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

II.5.2.3.2 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. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière possède 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 [32, 33].

II.5.2.3.3 Nature de l'adsorbat

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption diffère. Plus une substance est polaire, plus son adsorption est grande 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).

II.5.2.3.4 La concentration

Pour de faibles concentrations de produits dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich qui peut alors s'écrire pour les solutions :

$$\frac{x}{m} = k_f \times C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Éq II.1})$$

Où:

x : nombre de grammes de substance adsorbée,

m : nombre de grammes de substance adsorbante,

C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution,

K_f et n : constantes, n prend une valeur supérieure à 1, en général y comprise entre 2 et 10.

On observe fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

II.5.2.3.5 Nature du solvant

Puisque, la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature du solvant sur l'adsorption devient très marquée. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux.

II.5.2.3.6 Vitesse d'adsorption

L'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, mais l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. Un exemple sur l'adsorption des gaz est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage à travers une cartouche de masque à gaz et ne dure qu'une fraction de seconde.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on accroît la vitesse. C'est une des raisons pour les quelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides.

II.5.2.4 Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

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

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

II.5.2.4.1 Coefficient de distribution (K_d)

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour des faibles concentrations d'espèces adsorbées. Il est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant et est représenté par l'expression suivante [39, 40]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})}{(C_{eq} \times m \times 1000)} \quad (\text{Éq II.2})$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Éq II.3})$$

Associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -RTL \ln(K_d) \quad (\text{Éq II.4})$$

Permettent de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Éq II.5})$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'obtenir les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique avec une valeur élevée ($\Delta H > 50$ kJ/mol) indiquant que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

II.5.2.5 Isotherme d'adsorption

II.5.2.5.1 Définition

Pour caractériser l'adsorption, nous utilisons des lois décrivant la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration des corps en phase fluide et de la température de l'adsorbant. L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...etc.

II.5.2.5.2 Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en mode discontinu où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restante en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant Q_e (exprimée en mol par kg d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restante en solution C_e (exprimée en mol. m⁻³) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m_{adsorbant}} \quad \text{en (mol.kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{Éq II.6})$$

Où :

C_0 : concentration initiale de la solution (mol.m⁻³),

$m_{adsorbant}$: masse initiale d'adsorbant (kg),

V : volume de solution (m³).

II.5.2.5.3 Types d'isotherme d'adsorption

Brunauer a classé les isothermes en six types, en fonction de leur allure (Figure II.4) :

- Les isothermes de type **(I)** sont typiques d'une adsorption monocouche. Elles sont généralement obtenues dans des adsorbants microporeux, dans lesquels le dépôt d'une monocouche d'adsorbat suffit à saturer les micropores.

- Les isothermes de type **(II)** sont représentatives de l'adsorption multicouche dans des adsorbants présentant une structure poreuse dispersée. La condensation capillaire dans les pores survient avant le phénomène de saturation.
- Les isothermes de type **(III)** correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type **(II)**, à ceci près que les interactions adsorbat/adsorbant sont moins fortes, et que les interactions entre adsorbats sont plus fortes.
- Les isothermes de type **(IV)** suggèrent la formation de deux couches, soit sur une surface plane, soit sur les parois de pores de diamètre élevé par rapport au diamètre moléculaire.
- Les isothermes de type **(V)** correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type **(I)**, à la différence près que les phénomènes d'attraction entre adsorbats sont alors plus importants.
- Les isothermes de type **(VI)** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

Il existe de nombreuses relations décrivant les isothermes d'adsorption provenant de modèles thermodynamiques ou cinétiques [32], mais il est courant d'utiliser les relations découlant des modèles les plus simples et d'étendre leur utilisation à des cas plus complexes. Les modèles décrits par la suite sont donc les plus simples et les plus couramment employés dans la littérature concernant la modélisation des procédés d'adsorption. On distinguera les systèmes mono constituants (constitués d'un seul adsorbat) et des systèmes multi constituants (constitués de plusieurs adsorbats).

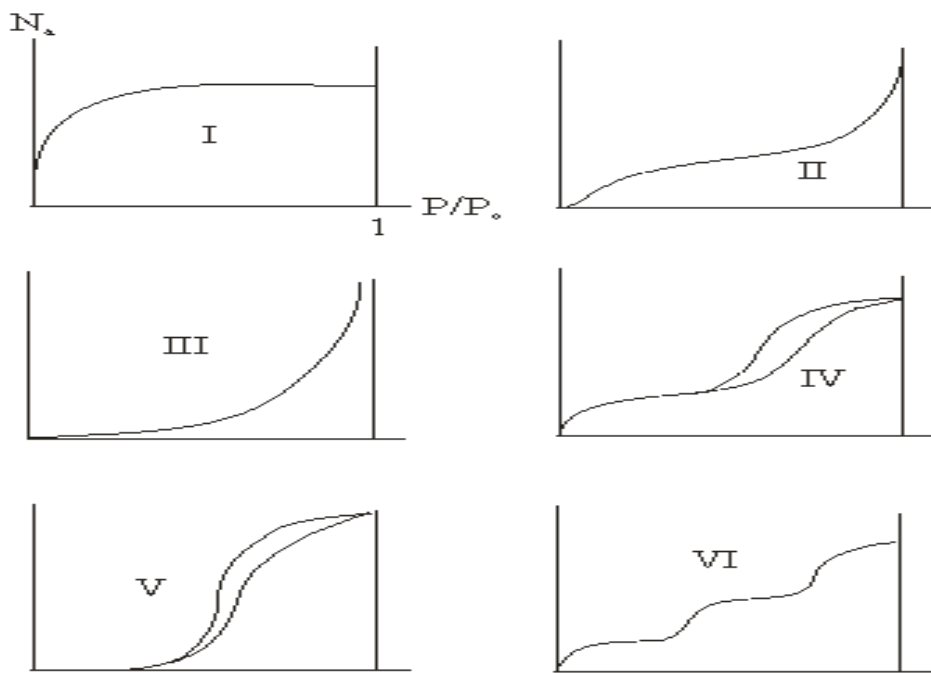


Figure II.4: Classification des isothermes selon Brunauer

II.5.2.5.4 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue et très employée sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

II.5.2.5.4.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type (I) en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents,
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule,
- L'adsorption se fait en monocouche.

Ce modèle à deux paramètres a la forme suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L \times b \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}} \quad (\text{Éq II.7})$$

Où :

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L),

x/m : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g),

K_L : constante correspondant à l'énergie d'adsorption,

b : capacité maximale d'adsorption pour une monocouche (mg/g).

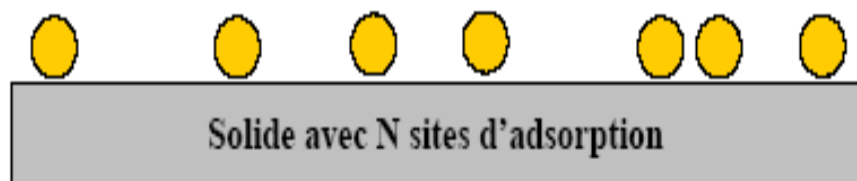


Figure II.5: Modèle d'adsorption en monocouche [41].

La représentation graphique de $C_{\text{éq}}/(x/m)$ en fonction de $C_{\text{éq}}$ donne une droite d'ordonnée à l'origine $1/(K_L \cdot b)$, et de coefficient angulaire $1/b$.

L'équation de la droite est:

$$\frac{C_{\text{éq}}}{(x/m)} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_{\text{éq}} \quad (\text{Éq II.8})$$

II.5.2.5.4.2 Modèle 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 énergiquement équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique non linéaire associée à ce modèle est donnée par l'équation (II.1) et celle linéaire est donnée par l'équation (II-9).

La constante K_f est égale à la valeur de x/m lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Ce modèle implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [31]. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondante à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation graphique de $\ln(x/m)$ en fonction de $\ln(C_{\text{éq}})$ donne une droite de pente égale à $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(K_f)$.

L'équation linéarisée est :

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{1}{n} \ln(C_{\text{éq}}) + \ln(K_f) \quad (\text{Éq II.9})$$

II.5.2.5.4.3 Modèle de Langmuir-Freundlich (Sips)

Ce modèle à trois paramètres a la forme suivante :

$$Q_e = \frac{K_L b C_{\text{éq}}^{1/n}}{1 + C_{\text{éq}}^{1/n}} \quad (\text{Éq II.10})$$

Connu aussi par l'équation de Sips [42]. Ce modèle est utilisé pour l'adsorption du benzène et le toluène à partir des solutions aqueuses sur les charbons actifs granulés [30].

II.5.2.6 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes [29]:

- **Le transfert de masse externe**, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- **Le transfert de masse interne**, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- **L'adsorption proprement dite**, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides.

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés pour examiner le mécanisme d'adsorption tels que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [34].

II.5.2.6.1 Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [35]:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Éq II.11})$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (\text{Éq II.12})$$

Où:

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (h^{-1}),

t : Temps de contact (h),

Q_e : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental)

Q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse d'adsorbant à l'instant t .

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à k_1 et une ordonnée à l'origine égale à $\ln(Q_e)$.

L'équation de droite : $\ln(Q_e - Q_t) = -k_1 t + \ln(Q_e)$

II.5.2.6.2 Modèle du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay est le suivant [36-37] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Éq II.13})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_{e2}^2} + \frac{1}{Q_{e2}} t \quad (\text{Éq II.14})$$

Où:

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre,

Q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g),

Q_t : Quantité de substance adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t ,

h : qui correspond à $k_2 Q_e^2$; est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g h).

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $\frac{1}{Q_{e2}}$ et

d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{k_2 \times Q_{e2}^2}$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de

la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation Q_{e2} .

k_2 et Q_{e2} sont déduits de la droite $\frac{t}{Q_t} = f(t)$

L'équation de droite : $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_{e2}^2} + \frac{1}{Q_{e2}} t$

II.5.2.6.3 Diffusion intra particule

La vitesse de diffusion intra particule est déterminée en utilisant l'équation suivante [38]:

$$Q_t = k_{int}^{1/2} + C \quad (\text{Éq II.15})$$

Où :

k_{int} : constante de la vitesse de diffusion intra particule ($\text{mg/g.h}^{-1/2}$)

C : c'est l'ordonnée à l'origine.

II.5.2.7 Détermination expérimentale de la chaleur d'adsorption

La constante de Langmuir peut être exprimée d'après Do [28] par l'expression suivante :

$$K = k_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Éq II.16})$$

Où :

Q : Chaleur d'adsorption,

k_{∞} : Constante de Langmuir à la température absolue.

La chaleur d'adsorption Q peut être déterminée à partir de la pente de la courbe $\ln K$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$. C'est une indication du degré d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Si le système étudié suit bien l'isotherme de Langmuir, l'étude de l'adsorption à différentes températures permet d'accéder à Q en multipliant la pente obtenue par la constante R .

II.6 Références bibliographiques

- [1] H. Dhaouadi, traitement des eaux usées urbaines les procédés biologiques d'épuration, Université Virtuelle de Tunis (2008).
- [2] M. Adosinda, M. Martins, L. Nelson, A.J.D. Silvestre, M.J. Queiroz, Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere*. 52 (2003) 967–973.
- [3] C. López, A.G. Valade, B. Combourieu, I. Mielgo, B. Bouchon, J.M. Lema, Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335 (2004) 135–149.
- [4] R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enzyme and microbial Tech.* 24 (1999) 433-437.
- [5] U. Pagga, K. Taeger, *Wat. Res.* 28(5) (1994) 1051-1057.
- [6] H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, *J. Soc. Dyers and colorists.* 94 (2) (1978) 71-76
- [7] A. Zehhaf, Thèse de doctorat, étude d'adsorption et d'électroadsorption des métaux toxiques dans les eaux de surface sur différents adsorbants, Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès (2012).
- [8] A. Barrios-Martinez, E. Barbot, B. Marrot, P. Moulin, N. Roche, degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR, *Journal of membrane science.* 281 (2006) 288-296.
- [9] A. Uygur and F. Kargi, biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in sequencing batch reactor, *Journal of environmental management* 71 (2004) 9-14.
- [10] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Paris (2007).
- [11] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. *Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments.* 37 (1998) 335-356.

- [12] O. Joseph, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [13] T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*. 77 (2001) 247-255.
- [14] C. Gomella, et H. Guerrée, Le traitement des eaux publiques, Industrielles et Privées. Edition Eyrolles, (1978).
- [15] E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton », application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La-Vallée, France, Septembre (2004).
- [16] F.P.V. Zee. Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas, Mai (2002).
- [17] M. Bennajah, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlif, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2007).
- [18] H.A. Moreno C., D.L. Cocke, J.A.G. Gomes, P. Morkovsky, J.R. Parga, E. Peterson et C.Garcia, Electrochemistry behind electrocoagulation using iron electrodes, *ECS Transactions*. 6 (2007a) 1-15.
- [19] L. Marcos, Étude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles, Thèse de doctorat, École des Mines de Nantes (2001).
- [20] B. J. Alloway, The mobilisation of trace elements in soils, *Biogeochemistry of trace elements: Contaminated soils, 3rd.* R. Prost Ed. Paris. (1995) 133-145.
- [21] B. J. Alloway, Heavy metals in soils, London, Blackie Academic and Professional. (1995) 368.
- [22] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique –Étude cinétique et thermodynamique, thèse de doctorat, Université de Limoges (2005).

[23] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, (1996) pp. 9.1-9.70.

[24] 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.

[25] B. Van Der Bruggen , L. Lejon , C. Vandecasteele, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37 (2003) 3733-3738.

[26] C. Anselme, Jacobs E.P., Water treatment membrane processes, New York, McGraw Hill Mallevalle. (1996) 401-1087.

[27] A. Romdhane, Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation, THÈSE Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, (2014).

[28] D. Do, Adsorption Analysts: Equilibria and Kinetics. *Imperial College Press*, London. (1998).

[29]N. Benderdouche, Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique, Ph.D, Thèse, Département De Chimie, Université de L'U.S.T-ORAN. (2004).

[30] H. Hinderso, S. Ismadji, F. Wicaksana, Mudjijati, and N. Indraswati, Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*. 46 (2001) 788-791.

[31] D.O. Cooney, Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. (1999).

[32] F.L. Slejko, Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York. (1985).

[33] M. Suzuki, Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam. (1990).

[34] Y. önal, kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 1719-1729.

- [35] P. E. P. Barratt, L. G. Joyner, P.P. Halenda, J. M, Chem. Soc 73 (1951) 373-380.
- [36] Y. S. HO, G. Mckay, Chem Eng J 70 (1998) 115-124.
- [37] Y. S. Ho, G. Mckay, Process Biochem 34 (1999) 451-465.
- [38] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. Am Soc Cvil Eng. 89 (1963).
- [39] A. Selhan Karago, B. Turgay Tay , A. Suat Ucar , B. Murat Erdem, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Bioresource Technology. 99 (2008) 6214–6222.
- [40] E. Tertre, Thèse de doctorat, Adsorption de Cs^+ , Ni^{2+} ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, (2005).
- [41] M. Abdelbassat SLASLI, Thèse de doctorat. « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », université de Neuchâtel, (2002).
- [42] R. Sips, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490-495.
- [43] N. Syna, M. Valix, Modelling of gold (I) cyanide adsorption based on the properties bagasse", *Minerals Engineering*. 16 (2003) 421-427.
- [44] C. Blanchard, Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, Thèse : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon. (2000).
- [45] L. Fevrier, Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté Approche en colonnes de laboratoire, Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2001).

Chapitre III

Matériaux adsorbants appliqués aux traitements des eaux chargées par les colorants

III. Matériaux adsorbants appliqués aux traitements des eaux chargées par les colorants

Plusieurs études au cours des ces dernières années se sont intéressées aux matériaux adsorbants. Ces derniers sont des solides poreux, naturels ou synthétiques, se présentant sous forme de granulés, de poudre ou de solides filés. Ils sont caractérisés par leur surface spécifique qui détermine la quantité de substance fixée par unité de masse du solide.

La majorité des solides sont des adsorbants, mais seulement ceux qui possèdent une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Il existe un nombre important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans différents domaines. Parmi ces matériaux, on distingue les adsorbants minéraux (gel de silice, zéolites, alumines et argiles activées), et les matériaux ligno cellulosiques tels que les charbons actifs et les biosorbants de nature végétale.

Dans ce chapitre, on évoquera un rappel sur ces matériaux adsorbants d'une manière générale. En ce qui concerne les charbons actifs, la présentation sera un peu détaillée, car ils font l'objet de cette thèse.

III.1 Les adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisé. On peut énumérer les plus importants:

III.1.1 Les argiles

L'intérêt accordé aux argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires [1]. Ces derniers confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles. Nous pouvons distinguer :

III.1.1.1 Les montmorillonites

Leurs surfaces spécifiques peuvent aller jusqu'à 800 m²/g [2]. Cette surface présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis le radical OH⁻ [1].

III.1.1.2 La kaolinite

Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide [7]. Elle a été utilisée récemment dans l'adsorption du bleu de méthylène [4] et des métaux lourds tels que le Zinc [3].

III.1.1.3 L'illite

L'illite est une argile très répandue dans les sols. Elle a fait l'objet d'une étude sur sa capacité d'adsorption des colorants cationiques [5].

III.1.1.4 La bentonite

Les bentonites ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de les maintenir à un état échangeable [1]. Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont, de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,... etc.) [6]. La modification d'une bentonite par une activation alcaline permet d'augmenter la distance inter-foliaire et donc d'augmenter la surface spécifique. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité résultant ainsi à un produit de haute capacité d'adsorption.

III.1.2 Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Elles ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome de ce dernier, introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable.

La nature des cations ainsi que leur positionnement ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. Il est à noter que les cations affectent les propriétés d'adsorption non seulement par obstruction partielle des micropores mais aussi par des interactions spécifiques avec les molécules adsorbées [8].

Les ions contenus dans les zéolithes peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolithes pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques.

III.1.3 Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires, très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage à l'échelle industrielle.

III.1.4 Les gels de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme leur nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2/g [9]. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel etc.

III.2 Les adsorbants à base de polymère

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. C'est généralement des matériaux méso-poreux.

III.3 Les biosorbants

Le terme biosorbant désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable [10]. Les biosorbants utilisés peuvent être des restes de productions agricoles. Les déchets agricoles comme par exemple la peau de banane, les déchets de thé vert [11] et la balle de riz [12], ont été utilisés pour éliminer des métaux lourds et des colorants en solutions aqueuses. Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO_2 liés à l'activation de la surface du charbon.

III.4 Le charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants

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

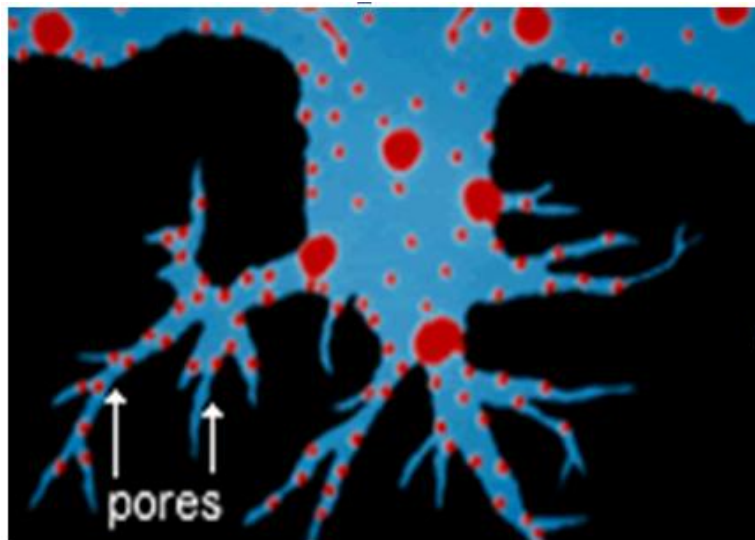


Figure III.1: Structure de charbon actif

III.4.1 Formes de charbon actif

Le charbon actif est disponible généralement sous deux formes : poudre et granulé.

III.4.2 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP.



Figure III.2: Charbon actif en poudre

III.4.2.1 Utilisation du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre est généralement utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.
- Il est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau.

III.4.2.2 Avantages du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

III.4.2.3 Inconvénients du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.

- La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg/L.

III.4.3 Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée. Il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [13]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0,84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm). La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications. Le tableau suivant donne quelques mailles et leurs désignations équivalentes (N° ASTM).

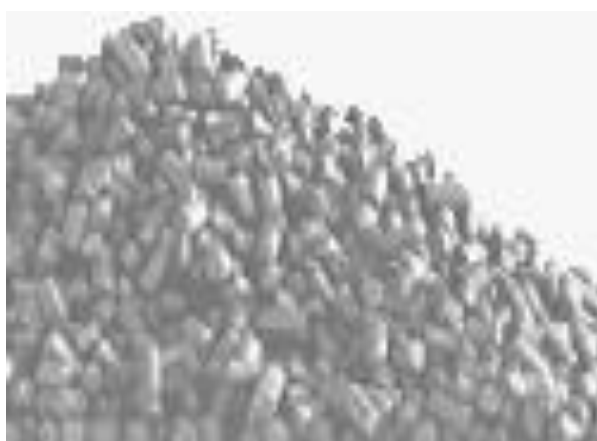


Figure III.3: Charbon actif granulé.

Tableau III.1: Désignation de maille selon ASTM E11-95 et leurs équivalents (mm)

Ouverture (mm)	N° ASTM	Ouverture (mm)	N° ASTM	Ouverture (mm)	N° ASTM
4,75	4	0,600	30	0,075	200
4,00	5	0,180	80	0,038	400
2,36	8	2,00	10	1,7	12
0,850	20	0,150	100	0,025	500
0,710	25	0,09	170	0,020	635

III.4.3.1 Utilisation du charbon actif granulé

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches et les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs.

Le charbon actif granulé est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous. Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur et demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8°C.

III.4.3.2 Avantages du charbon actif granulé

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber presque toutes les vapeurs.
- Il est très efficace pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

III.4.3.3 Inconvénients du charbon actif granulé

- Durée de vie limitée.
- Préfiltration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.

- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

Les facteurs influençant la capacité d'un adsorbant comprennent la surface spécifique, la taille des pores, et la polarité. Quelques données concernant la surface spécifique et la porosité d'adsorbants usuels sont présentées dans le Tableau III.2 [14]:

Tableau III.2: Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants

Adsorbant	Porosité interne (%)	Surface spécifique (m ² /g)
Alumine activée	25-30	235
Gel de silice	Variable	300-800
Charbon de coque	50-80	800-1500
Charbon de tourbe	55	500-1600
Charbon de houille	55-80	500-1500
Charbon de bois	30-75	600-1500

III.5 Structure poreuse du charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité, selon la définition de l'IUPAC [45] de la manière suivante :

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

La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [46]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores.

III.6 Utilisations spécifiques des charbons actifs

Les charbons actifs sont utilisés dans la purification des gaz (atmosphère confinées) ou les liquides alimentaires (huiles, sucres et eau potable). Ils sont utilisés couramment dans le traitement des gaz à grande échelle, notamment pour capter du CO₂ dans le contexte de production de l'hydrogène pur, et précisément par procédé PSA [15]. Il présente une bonne adsorptivité du CO₂, une adsorptivité relativement faible du CO, de N₂ et d'O₂, et très faible

pour H₂ [15]. En principe le charbon actif est un agent décolorant, désodorisant. Il peut aussi être utilisé pour extraire l'éthylène des installations de stockage de fruits [16].

L'utilisation primaire du charbon actif est le traitement de l'eau y compris l'eau potable (24 % d'utilisation) ; des eaux de rejet (21 %) et le traitement de l'eau souterraine (4 %), ce qui représente approximativement la moitié de toutes les applications aux Etats-Unis [17].

Le charbon actif est utilisé dans la séparation moléculaire pour la pharmacie, stockage de gaz, catalyse etc., et est aussi utilisé dans le domaine médical. Il peut diminuer l'efficacité de certaines médications prescrites par ailleurs. Le charbon actif le plus utilisé dans ce domaine est le charbon actif végétal, habituellement utilisé en forme poudre (en boîte ou en gélule), comprimés et granulés. Il peut aussi être utilisé pour la filtration de la fumée de tabac. Le charbon actif a aussi de nombreuses autres applications pour fixer les pesticides [18], dans les masques à gaz, dans les dispositifs de contrôle de pollutions tels que les convertisseurs catalytiques et la désulfuration de gaz de cheminée [19]. Le charbon actif peut être utilisé comme adsorbant pour l'extraction des matières toxiques de l'eau (ions métalliques, substances organiques, etc.), et de l'air (SO₂, NO, Cl₂ etc.) et il est aussi utilisé dans l'industrie minérale pour la récupération de l'or des solutions appauvries [20].

Les charbons actifs sont largement utilisés dans les filtres à air dans des applications industrielles et aussi pour le conditionnement de l'air.

III.7 Sources du charbon actif

Le charbon actif est obtenu à partir de biomasses ou les sous-produits agricoles, qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles. Il peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur de carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [21]. A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour de procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir à partir des déchets végétaux [22].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, le lignite, la houille, la cellulose [23], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [24], et les résines phénol formaldéhyde [25], les pneus automobiles usagés [26,27], les boues [28], et le marc de café [29]. Le charbon actif fabriqué à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [30-32]. Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix et les noyaux

de fruits, les coques d'amande [33-35], les noyaux d'olives, les noyaux de pêches [35] et les coques de pécan [36, 37]. Les sous produits agricoles de grains, haricots et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [37], cosses de riz et cosses de graines de soja [35], les noyaux d'abricots [38,39], sont disponibles et abondantes dans beaucoup d'endroits.

III.8 Etapes de fabrication du charbon actif à partir d'un matériau végétal

III.8.1 La pyrolyse

C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, servant à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée du précurseur.

Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysât sont :

- La vitesse du chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de résidence dans le four (h ou min).
- La nature du matériau de départ et sa composition.

La vitesse de chauffage influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [40]. La température finale détermine la perte de masse [41] et l'aspect de la surface du charbon. Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe propre à chaque matériau [41, 42].

Le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question. Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible.

III.8.2 Activation d'un matériau végétal

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température permettant d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de la pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la taille des pores [43].

III.8.3 Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydant, sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pores homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

III.8.4 Activation chimique

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le précurseur est imprégné avec H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [44].

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges [44].

III.9 Références bibliographiques

- [1] L. Scrano, Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides, Doctorat Européen (chimie industrielle), (1997).
- [2] M. El M'rabet, Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran, Thèse d'état, Agadir, Maroc (2002).
- [3] G. Ndongo Kounou, J. Ndi Nsami, D. P. Belibi Belibi, D. Kouotou, G. M. Tagne, D. D. Dina Joh and J. Ketcha Mbadcam, Adsorption of Zinc(II) ions from aqueous solution onto Kaolinite and Metakaolinite, *Der Pharma Chemica*. 7(3), (2015).
- [4] K. Mukherjee, A. Kedia, K. Jagajjanani Rao, S.Dhirand Santanu Paria, Adsorption enhancement of methylene blue dye at kaolinite clay–water interface influenced by electrolyte solutions, *RSC Advances Issue 39* (2015).
- [5] O. Amrhar, H. Nassali and M-S. Elyoubi, Two and three-parameter isothermal modeling for adsorption of Crystal Violet dye onto Natural Illitic Clay: Nonlinear regression analysis, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(9) (2015).
- [6] T. Alemdaroğlu, G. Akkus, M. Önal, Y. Sarikaya, *Turkish J.Chem.* 27 (2003).
- [7] A. Abouzaid, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
- [8] K.M. Spark, J.D. Wells, Johnson B.B. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *Europ. J. Soil. Sci.* 46 (1995) 633-640.
- [9] C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials. *Carbon*. 42 (2004) 83-94.
- [10] V. Rocher, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, PHD thesis. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. (2008).
- [11] D. Park, S-R. Lim, S.-R, Y.S. Yun, and J.M. Park, Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8810–8818.

- [12] T.G. Chuah, A. Jumariah, I. Azni, S. Katayon, and S.Y. Thomas Choong, Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal, an overview. *Desalination*. 175 (2005) 305–316.
- [13] S. Khirani, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse. (2007).
- [14] N. Benderdouche, Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique, Ph.D, Thèse, Département De Chimie, Université de L'U.S.T-ORAN. (2004).
- [15] D, Tondeur, Combustion et capture de CO₂. (2002-2004).
- [16] M.S. Reid, Ethylene in post-harvest technology, in A. Kadar (ed.) Postharvest Technology of Horticultural Crops. Oakland, University of California. (1985).
- [17] F.S. Baker, C.E. Miller, A.J. Repik, and E.D. Tolles, Activated Carbon. *Kirk*. (1992).
- [18] L.B. McCarty, Activated charcoal for pesticide deactivation University of Florida. (2002).
- [19] R.D. Ashford, Ashford's Dictionary of Industrial chemicals, London. Wavelength. (1994).
- [20] E.H. Cho, and C.H. Pitt, The adsorption of Gold and Silver Cyanide from Solution by Activated Charcoal, Gold, Silver, Uranium, and Coal Geology, Mining, Extraction and the Environment, *The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.*, New York, NY. (1983) 114-133.
- [21] C.T. Young, Nuts. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 17 (1996) 521-579.
- [22] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [23] A. Lambiotte, Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent. 2 (1942) 289,917.

- [24] H. Von Blucher, and De Ruiter De, Process for producing granulated activate carbon. US Patent. 5,977,016.s (1999).
- [25] H. Teng, and S-C. Wang, Preparation of porous carbons from phenolformaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* 38 (2000) 817-824.
- [26] M.PM. Whittaker, and L.I. Grindstaff, Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent. 3 (1974) 822- 218.
- [27] C.L. Teng, and F-S. Wang, Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent. 5 (1999) 976 - 484.
- [28] N.R. Khalili, , H.Arastoopour, , and L.K. Walhof, Synthesizing carbon from sludge. US Patent. 6 (2000) 030- 922.
- [29] A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal, Dermination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *Journal of Hazardous Mterials*, B119 (2005) 189-194.
- [30] K. Laila B, *Adsorption Sci. and Technol.* 17 (1999).
- [31] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32. 4 (1994) 693-702.
- [32] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. *Carbon* 23. 1 (1985) 19-24.
- [33] J. Laine, and A. Calafat, Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. *Carbon* 29 (1991) 949-953.
- [34] H.M. Mozammel, O. Marsahiro, and SC. B, Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation, *Biomass and Bioenergy* 22 (2002) 397-400.
- [35] F.J. Rodriguez-Reinoso, and M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An overview. *Carbon* 30 (1992) 1111-1118.

- [36] M. Ahmadena, W.E. Marshall, and R.M. Rao, Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. *LSU Ag Center Bulletin* 809. (2001).
- [37] R. Shawabkeh, D.A. Rackstraw, and R.K. Bhada, Activated Carbon feedstock. US Patent. 6 (2001) 225,256.
- [38] E. Demirbas, M. Kobya, M.T. Sulak, Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, *Bioresource Technology*. 99 (2008) 5368–5373.
- [39] M. Soleimani, T. Kaghazchi, Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste, *Bioresource Technology*. 99 (2008) 5374–5383
- [40] E. Soltes and T. Elder, *Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass*, CRC press, Boca Raton, FL. (1981).
- [41] C.E. Byrne and D.C. Nagle, *Carbon*. 35 (1997) 267-273..
- [42] E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. *Ads. Sci. & Tech*, Vol19, 8, 645-53. (2001).
- [43] V. Strelko, Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Loughborough University. (1999).
- [44] J. Blanco Castro , P.R. Bonelli, E.G. Cerella, and A.I. Cukierman, Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse From Sugar Cane : Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 39 (2000). 4166-4172.
- [45] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem*. 57 (1985) 63.
- [46] O. Bouras. Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Ph, D, thèse, E.D.S.T.S, Université de limoges. 02 (2003).

Partie expérimentale

Chapitre IV

Matériels et Méthodes

IV. Matériels et Méthodes

Dans cette partie est discutée la confection des charbons actifs, les différentes étapes de leurs élaborations, les techniques de leurs caractérisations et leurs applications dans l'élimination de deux colorants tels que la Rosaniline base et la Chrysoïdine R.

IV.1 Préparation des charbons actifs à partir des feuilles d'olivier

IV.1.1 Présentation de la matière première

La matière première utilisée est les feuilles d'olivier, collectées durant la période d'octobre -novembre (correspondre à la période de récolte) au niveau de SIG - Wilaya de MAS CRA. Les feuilles d'olivier ont été choisies car elles représentent une matière cellulosique avec une teneur élevée de carbone.

IV.1.2 Broyage et tamisage

Les feuilles d'olivier ont été lavées avec de l'eau distillée afin d'éliminer toutes les impuretés et poussières et séchées dans une étuve à 110°C pendant 24h, puis broyées dans un broyeur (FRITSCH-pulverisette) pendant un temps suffisant afin réduire leurs dimensions. A un diamètre est inférieur à 0,14 mm.

IV.1.3 Elaboration du Charbon Actif N°1 (CAH₂SO₄-30%)

Les feuilles d'olivier préparées précédemment ont été imprégnées dans un agent déshydratant qui est l'acide sulfurique provenant de SIGMA-ALDRICH avec un rapport massique (m/m) de 30% pendant 24h sous agitation mécanique à température ambiante. Cette opération a été suivie d'une filtration et séchage, le matériau obtenu a été pyrolysé dans un four à moufle fermé (Nabertherm MORETHAN HEAT 30-3000 °C) à 500°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min pendant deux heures. Le charbon actif obtenu a été lavé par l'acide chlorhydrique (HCl : 0,1N) pour éliminer les impuretés formées durant le processus de l'activation, suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu' à attendre un pH neutre. Finalement, le charbon obtenu a été séché dans une étuve (Heating Oven - HHRDH-71) à 110°C pendant une nuit, puis tamisé dans un tamis de diamètre de 0,14 mm et gardé dans un récipient hermétique placés dans un dessiccateur.

IV.1.4 Elaboration du Charbon Actif N°2 (CAKOH-30%)

Les feuilles d'olivier préparées précédemment ont été imprégnées dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (SIGMA-ALDRICH) avec un rapport massique R de 30% pendant 24h sous agitation mécanique à température ambiante. Après d'une filtration suivie d'un séchage, le matériau est pyrolysé dans un four à moufle fermé (Nabertherm MORETHAN HEAT 30-3000 °C) à 500°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min pendant deux heures (puis lavé par l'acide chlorhydrique (HCl 0,1N) pour éliminer les impuretés introduites durant le processus de l'activation, suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu' à atteindre un pH neutre.

Le charbon obtenu a été ensuite séché dans une étuve (Heating Oven - HHRDH-71) à 110°C pendant une nuit, puis tamisé dans un tamis de diamètre de 0,140 mm. Le charbon actif a été gardé dans un récipient hermétique placé dans un dessiccateur. La figure **IV.1** représente les différentes étapes suivies pour l'élaboration des charbons actifs.

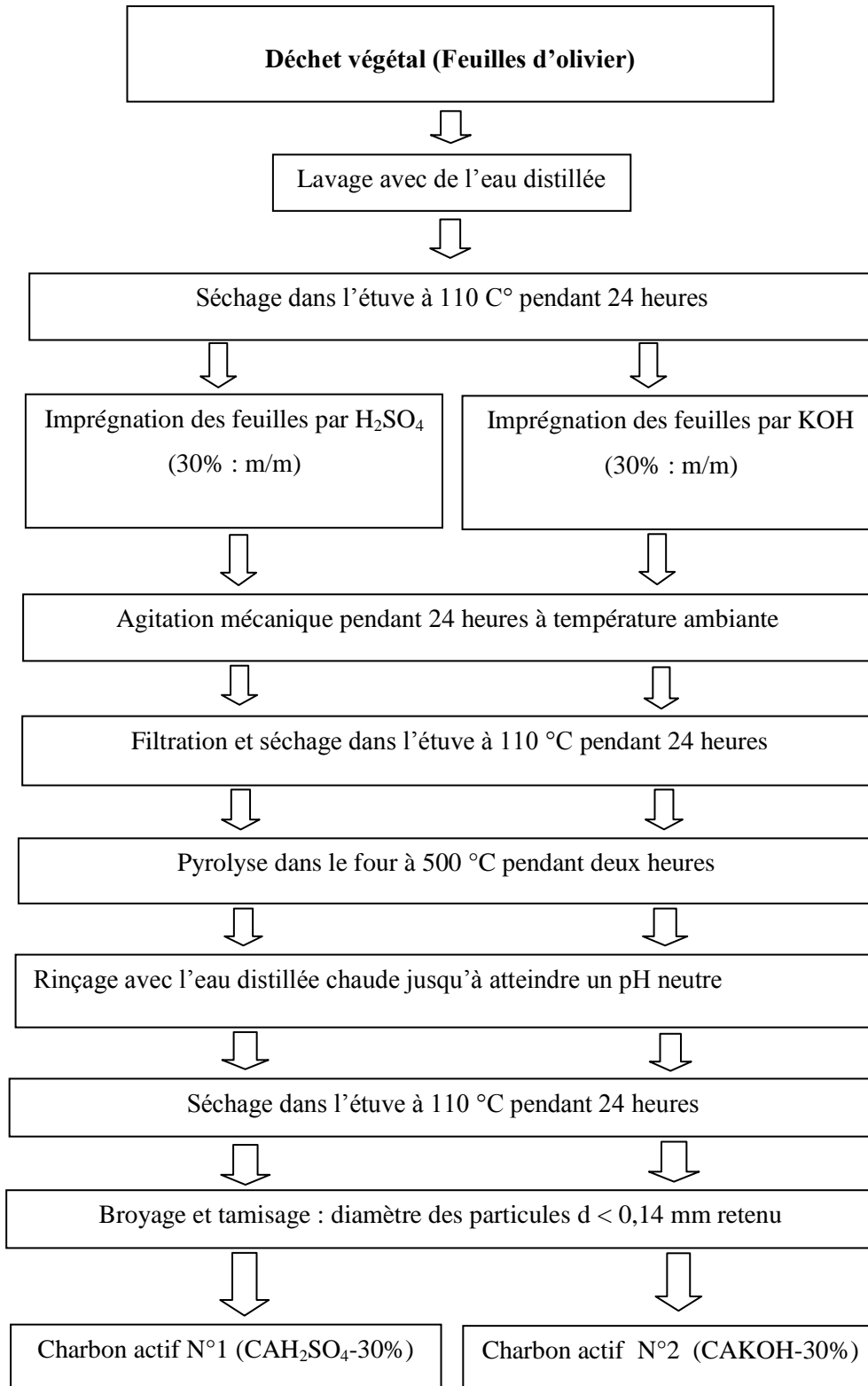


Figure IV.1: Protocole d'élaboration des Charbons Actifs

IV.2 Techniques de caractérisation des charbons actifs élaborés

Les méthodes de caractérisation adaptées charbons actifs élaborés sont :

- Détermination de la microporosité par l'indice d'iode,
- Détermination de la mésoporosité par l'indice du bleu de méthylène,
- Détermination de la surface accessible au bleu de méthylène,
- Détermination du Burn-off,
- Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{pcz}),
- Détermination des groupements fonctionnels des charbons par la méthode de Boehm,
- Caractérisation par IRTF,
- Analyse élémentaire et structure morphologique par le MEB/EDS.

IV.2.1 Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre de 10 à 28 Angströms. Il est défini selon la méthode standards ASTM D4607 comme étant le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par un gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de $0,02 \pm 0,01$ N [1].

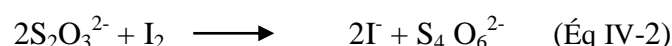
La molécule d'iode ayant une surface $4,4 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond à la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 \AA . Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une indication de leurs microporosités.

IV.2.1.1 Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques suivantes:



Cette analyse est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



IV.2.1.1.1 Réactifs

- Solution d'iode (0,1N),
- Solution de thiosulfate de sodium pentahydraté (0,1N),

- Solution d'amidon (1%),
- Solution d'acide chlorhydrique (5% v/v),
- Solution d'iodure de potassium (0,1N).

IV.2.1.1.2 Préparation d'une solution d'iode de normalité 0,1 N

Pour préparer une solution d'iode de normalité 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la plus faible quantité d'eau. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière avant son utilisation.

IV.2.1.1.3 Préparation d'une solution de thiosulfate de sodium (0,1 N)

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de normalité 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au le trait de jauge.

IV.2.1.1.4 Détermination de l'indice d'iode

On pèse 1g de d'adsorbant préparé et séché auparavant à 150°C dans l'étuve, le transposer dans un flacon, ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (HCl) et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 mL de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 mL du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 mL du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 mL, titrer avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 mL d'amidon et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente [2, 3], noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante

$$R = (0,001 \times V')/2 \quad (\text{Éq IV-3})$$

Calculer le facteur de correction (D) donné par la relation suivante :

$$D = \left[\frac{0,01}{R} \right]^{0,165} \quad (\text{Éq IV-4})$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{Indice d'iode} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (\text{Éq IV-5})$$

IV.2.2 Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

L'indice du bleu de méthylène est défini comme étant le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [3]. Cet indice est utilisé généralement pour caractériser la mésoporosité des charbons actifs [4-5] et est déterminé selon Chemviron-Carbon Company TM-1 standard method.

IV.2.2.1 Préparation des solutions

Une solution teste de bleu de méthylène de concentration 1200 mg/L a été préparé et vérifiée en diluant 5 mL de celle-ci avec 0,25% (v / v) d'acide acétique à 1 L et en mesurant l'absorbance à 620 nm (l'absorbance devait être de $0,840 \pm 0,01$). Une masse de 0,1g de charbon actif a été mis en contact avec 25 mL de solution de bleu de méthylène. L'ensemble a été agité jusqu'à la décoloration de la solution. Ensuite, 5 mL de la solution ont été ajoutés à nouveau au mélange et l'ensemble a été agité jusqu'à décoloration de la solution [6]. La méthode utilisée pour mesurer la concentration de bleu de méthylène est la spectroscopie UV-Visible en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS (UV min-1240 SHIMADZU).

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé par la formule suivante [7] :

$$\text{Indice de BM} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m_{CA}} \quad (\text{Éq IV-6})$$

C_i = concentration initiale (mg/L) de la solution de bleu de méthylène (BM).

C_r = concentration résiduelle (mg/L) de la solution de BM

V = volume de la solution de BM (L)

m_{CA} = masse du charbon actif utilisée (g).

IV.2.3 Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

Le Bleu de méthylène (BM) est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes [8,5]. Cette surface a été calculée en déterminant la quantité maximale de bleu de méthylène adsorbée par le charbon actif obtenue en utilisant le modèle de Langmuir linéarisé. L'expérience a été réalisée comme suite : Une masse de 0,1g de charbon actif a été mélangé avec 25 mL de solution de Bleu de Méthylène de concentration initiale allant de 100 à 1200 mg/L. Après une agitation pendant un temps de contacte de 24h,

la solution a été centrifugée par une centrifugeuse (Hettich-ZENTRIFUGEN-D-78532 Tuttlingen) et la concentration de Bleu de Méthylène à l'équilibre a été déterminée par spectrophotométrie UV-vis à la longueur d'onde de 665 nm correspondante au pic d'absorption maximum de ce colorant. La quantité maximale d'adsorption de Bleu de Méthylène en (mg/g) pour une monocouche a été déterminée par l'équation linéarisée de Langmuir :

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{b} \times C_e + \frac{K_L^{-1}}{b} \quad (\text{Éq IV-7})$$

La surface spécifique de Bleu de Méthylène S_{BM} (m²/g) du charbon actif a été déterminée à partir de l'équation suivante:

$$S_{BM} = \frac{b \times N_A \times A_{BM}}{M_{BM}} \quad (\text{Éq IV-8})$$

Avec :

S_{BM} : Surface accessible de Bleu de Méthylène (m²/g)

A_{BM} : Surface occupée par une molécule de BM (119 Å² [5]).

N_A : Nombre d'Avogadro (6,023 x 10²³ mol⁻¹)

b : Capacité maximale d'adsorption pour une monocouche en mg de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant déterminé par l'équation linéarisée de Langmuir.

IV.2.4 Détermination du Burn-off du charbon actif

La réaction d'activation du charbon actif est un procédé faisant intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation appelé « Burn-off ». Il est déterminé par l'équation suivante [18-19] :

$$\text{Burn-off} (\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \quad (\text{Éq IV-9})$$

Le rendement d'élaboration des charbons actifs est défini comme étant le rapport du poids du charbon actif obtenu (W_1) à celui des feuilles d'olivier initial (W_0) déterminé par l'équation suivante [20] :

$$\text{Rendement} (\%) = \frac{(W_1)}{(W_0)} \times 100 \quad (\text{Éq IV-10})$$

IV.2.5 Détermination du pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif [9]. Donc, la charge à la surface est neutre à pH_{zpc} , positive pour un $pH < pH_{zpc}$ et négative pour un $pH > pH_{zpc}$ [12]. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé.

IV.2.5.1 Protocole expérimental

Le pH_{pcz} a été déterminé comme suite : un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M) a été placé dans des différents flacons à bouchons, le pH a été ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique ; une masse de 0,15 g de charbon actif a été ensuite ajoutée aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} a été mesuré. Le pH_{final} a été tracé en fonction du $pH_{initial}$. Le pH correspondant au point d'intersection avec la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$ représente le pH_{pcz} du charbon [10].

IV.2.6 Mise en évidence des propriétés acides des charbons actifs élaborés

IV.2.6.1 Méthode de Boehm

La détermination des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs étudiés a été faite par la méthode de Boehm, car elle permet de doser pratiquement tous les groupements acides oxygénés (Figure IV.3) au moyen de bases de basicités croissantes qui sont $NaHCO_3$ ($pK_a = 6,37$), Na_2CO_3 ($pK_a = 10,25$), $NaOH$ ($pK_a = 15,74$), et $NaOC_2H_5$ ($pK_a = 20,58$) [20]. Cette méthode permet aussi de doser la basicité totale (Figure IV.2) de type pyrone selon Boehm [35] ou de type chromène selon Garden *et al.* [36].

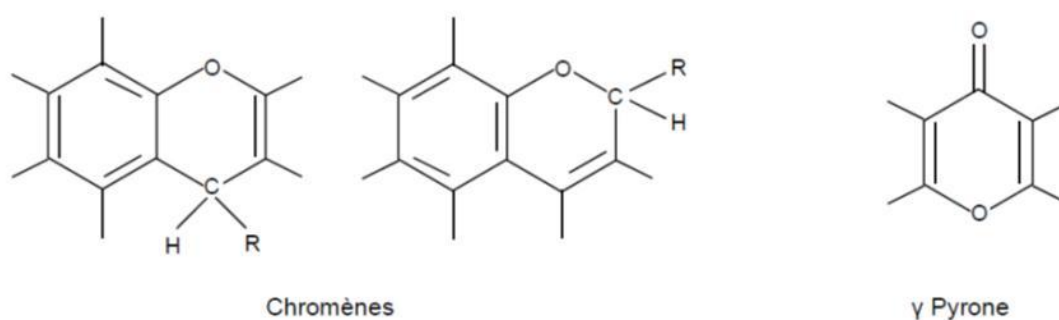


Figure IV.2: Représentation des groupements fonctionnels basiques

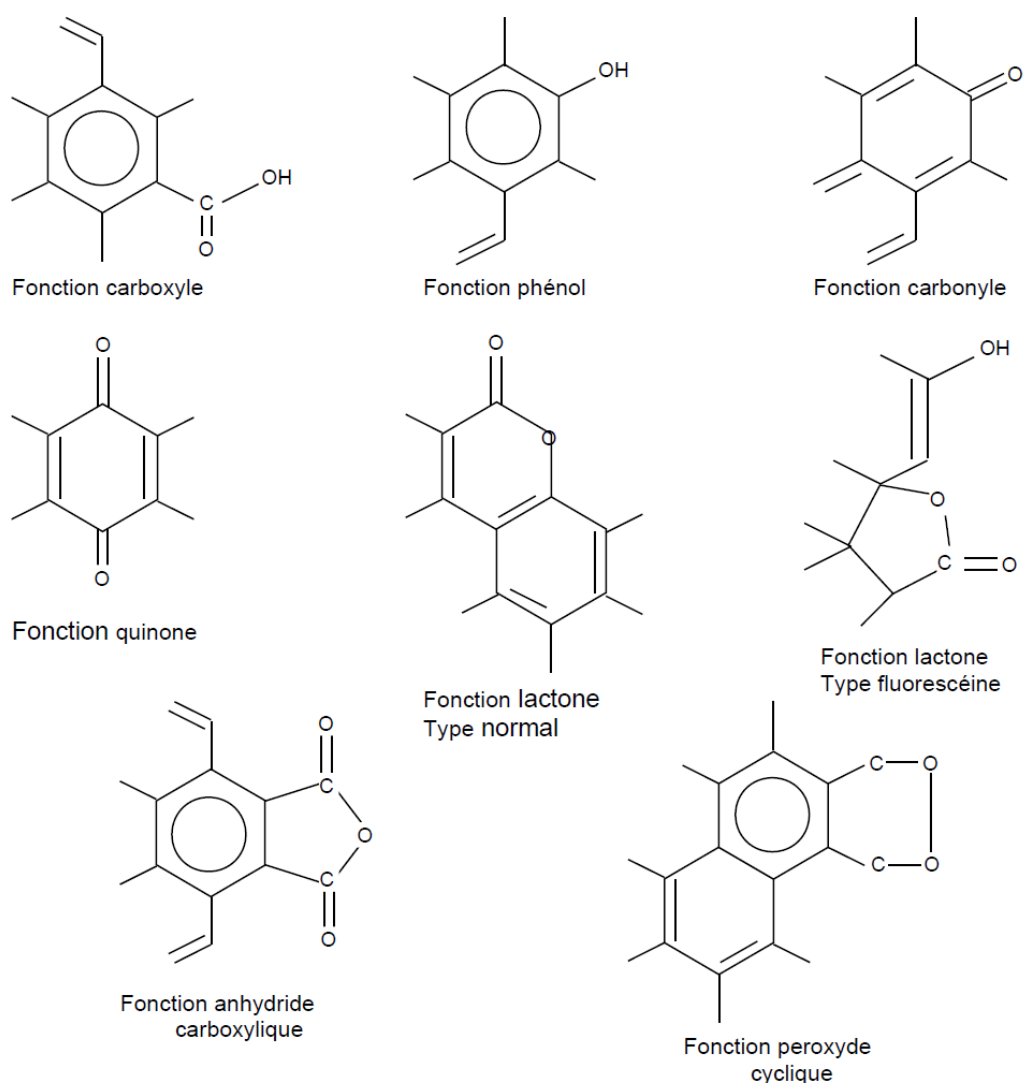


Figure IV.3: Représentation des groupements fonctionnels acides

IV.2.6.1.1 Protocole expérimental

Des masses de 0,3 g de chaque adsorbant étudié ont été mises successivement dans des fioles jaugées de 50 mL. Dans chaque fiole, 30 mL de chaque base de concentration 0,1 N a été ajoutée. Après une agitation de 48 heures à température de $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$, les échantillons ont été filtrés et la quantité de base consommée par le charbon actif a été déterminée par titrage d'un volume connu de filtrat (10 mL) par l'acide chlorhydrique (0,1 N).

IV.2.7 Analyse IRTF

IV.2.7.1 Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu car dépende de la masse des atomes et de la force de la liaison. Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant exposer cet échantillon à un faisceau de lumière infrarouge. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement infrarouge se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. La figure **IV.4** présente un schéma de fonctionnement de l'appareil IRTF.

Une source infrarouge émettant un rayonnement polychromatique couvrant une gamme de 7800 cm^{-1} à 350 cm^{-1} , ce dernier frappe le séparateur de rayons qui envoie la moitié du rayon à un miroir fixe et l'autre moitié à un miroir mobile. De ces miroirs, les rayons infrarouge se reflètent et se recombinent avant d'atteindre le détecteur. Toutes les fréquences infrarouge voyagent en même temps dans l'interféromètre et des déplacements rapides de courte distance du miroir permettent la formation simultanée de la totalité du spectre IR.

En se basant sur le principe des interférences lumineuses, qui modulent l'amplitude d'un signal comme une fonction de la différence de trajet entre deux sources interférentes, un interféromètre enregistre l'intensité de la lumière captée par le détecteur comme une fonction de la différence de trajet générée par le déplacement d'un miroir mobile. La mesure du déplacement minime de ce miroir est effectuée au moyen d'un rayon laser qui suit le même trajet que le rayon infrarouge.

Le signal collecté par le spectrophotomètre est ensuite transformé à l'aide d'un logiciel adapté en spectre d'absorption par un traitement mathématique (transformée de Fourier). Il est possible de soumettre l'échantillon à plusieurs balayages pour minimiser le bruit de l'appareil.

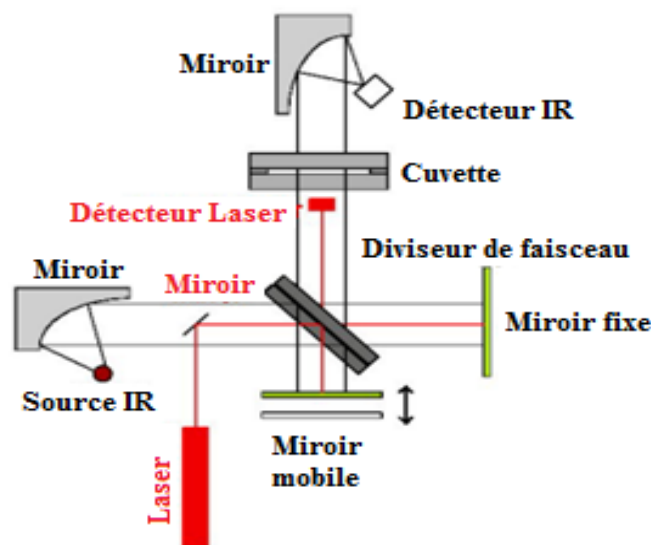


Figure IV.4: Schéma de fonctionnement de l'appareil IRTF.

IV.2.7.2 Appareillage

Le spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est constitué par les éléments suivants :

- Une source de rayonnement.
- Un dispositif qui sert à séparer les longueurs d'onde.
- Un module d'analyse.
- Des capteurs photosensibles.

Le spectromètre IRTF utilisé dans cette étude est de marque SHIMADZU IR Prestige-21.

L'IRTF est couplé par différents modules :

- Un compartiment échantillon qui peut recevoir des accessoires.
- Un ordinateur en interface avec le spectromètre IRTF, permet la commande des mesures et le traitement numériques des spectres.

IV.2.7.3 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été portés initialement à l'étuve pendant une heure pour les sécher, et après, en mélangeant 0,5 mg du charbon actif avec 100 mg de bromure de potassium (KBr) dans un mortier en Agathe et le mélange est comprimée dans une presse hydraulique (Specac) sous vide (Figure IV.5). Le matériau a été transformé sous un flux froid

en une tablette transparente, le bromure de potassium n'induit pas de bandes additionnelles.

Les spectres ont été enregistrés en absorbance dans l'intervalle de nombre d'onde 400-4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre (IRPrestige-21, SHMADZU).



Figure IV.5 : La pastilleuse.

IV.2.8 Analyse élémentaire et structure morphologique (MEB/EDS)

IV.2.8.1 Principe

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone appelée poire d'interaction détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. On distingue plusieurs types d'électrons réémis :

Les électrons secondaires : sont des électrons initialement liés à l'atome et éjectés par absorption d'une partie de l'énergie d'un électron incident. Ces électrons servent en imagerie, pour donner des informations topographiques de la surface de l'échantillon d'une profondeur

moins de 10 nm. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images rendant compte du relief de la surface et de renseigner sur la taille des grains et des agglomérats. C'est aussi une très bonne technique pour repérer les défauts présents tels que les porosités ou les fissures même si l'information acquise ne rend pas compte de l'étendue volumique des défauts sous la surface étudiée.

Les électrons rétrodiffusés : sont des électrons produits par l'interaction entre les électrons primaires et les noyaux des atomes. Ils ont une énergie élevée et sont réémis dans une zone pouvant atteindre le micromètre de profondeur. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images en « contraste chimique ». Les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs et les plus légers, plus sombres. Cela permet de repérer la répartition des différentes phases dans les matériaux composites mais on perd l'information sur le relief de la surface. Sauf indication contraire, les micrographes présentés dans ce rapport sont des clichés obtenus en mode électrons rétrodiffusés.

Les photons X : émis par désexcitation du cortège électronique des atomes dont un électron de cœur a été attaché sous l'impact électronique. Ce type de rayonnement X, donne des informations chimiques qualitatives et quantitatives de l'atome cible (analyse EDS: Energy Dispersive Spectroscopy). L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de $1 \mu\text{m}^3$ environ) ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface. La Figure **IV.6** illustre le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS [37] :

Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée.

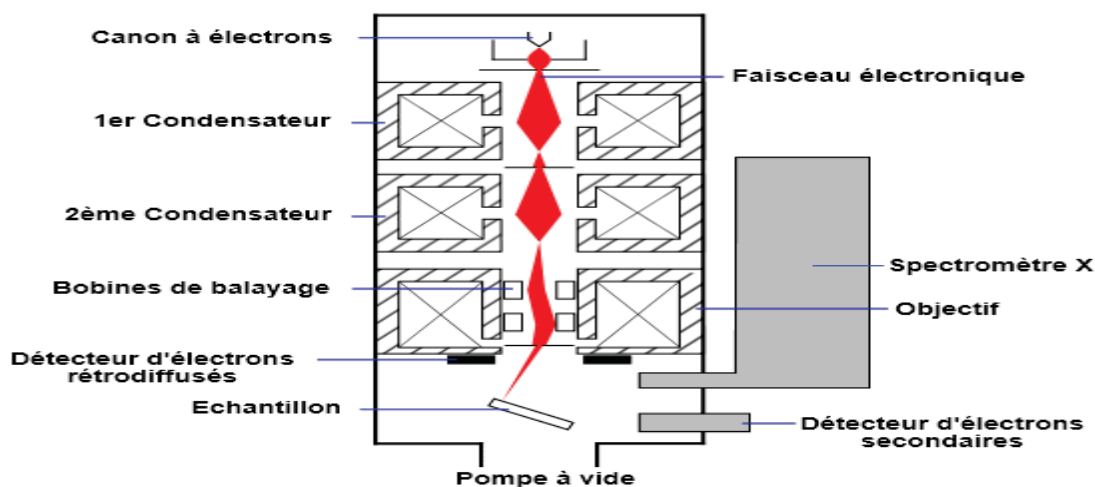


Figure IV.6 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS

IV.2.8.2 Appareillage

La caractérisation morphologique (MEB) et l'analyse élémentaire (EDS) des adsorbants étudiés a été faite par un microscope électronique à balayage couplé par un spectromètre à dispersion d'énergie (HIROX SH - 400 M SEM-EDS BRUKER).

IV.2.8.3 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été déshydratés puis ont subi un traitement pour devenir des conducteurs (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet.

IV.3 Polluants organiques étudiés

L'étude d'adsorption a été faite aux deux polluants, la Chrysodine R et la Rosaniline Base. Le choix de ces polluants a été basé sur leur caractère nocif pour l'environnement.

IV.3.1 Caractéristiques physico-chimiques des polluants organiques étudiés

IV.3.1.1 Identification de la Chrysodine R

Les propriétés physico-chimiques de la Chrysodine R sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1: Propriétés physico-chimiques de la Chrysoïdine R

N°. Case	4438-16-8
Nom Chimique	Chrysoïdine R; Methylchrysoïdine; Chrysoïdine RN; Chrysoïdine RPL; Chrysoïdine RRS; Chrysoïdine RS
Nom IUPAC	4-methyl-6-phenyldiazenylbenzene-1,3-diamine;hydrochloride
Formule brute	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₄
Masse molaire	262,738 g/mol
Longueur d'onde (λ_{\max})	450 nm
Classification	Colorants azoïques

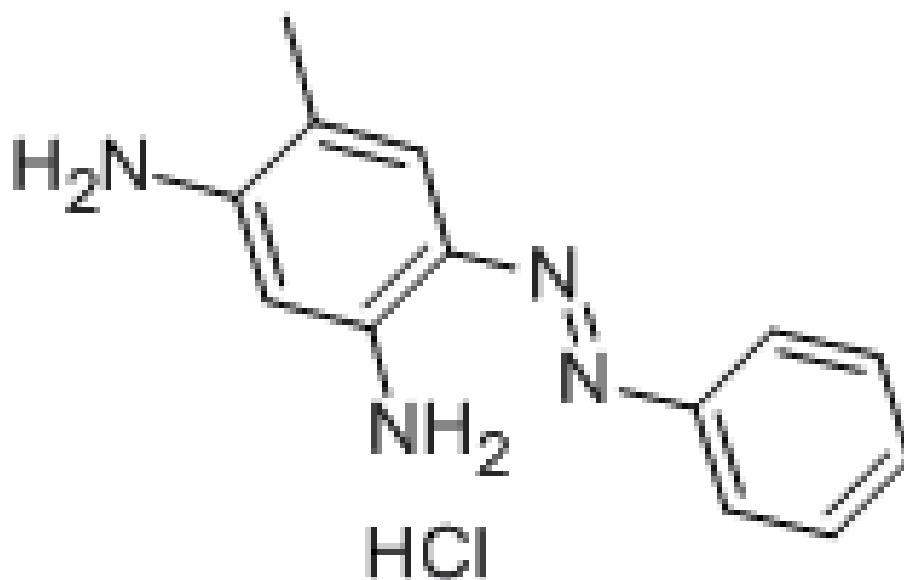


Figure IV.7: Structure moléculaire de la Chrysoïdine R.

IV.3.1.2 Identification de la Rosaniline Base

Les propriétés physico-chimiques de la Rosaniline Base sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau IV.2: Propriétés physico-chimiques de Rosaniline Base.

N°. Case	3248-93-9
Nom Chimique	Fuchsine Base; Rosaniline base; Magenta base; CI Solvent Red 41; Fuchsive base; Para-Rosaniline
Nom IUPAC	4-[(4-aminophenyl)-(4-imino-3-methylcyclohexa-2,5-dien-1-ylidene) methylaniline
Formule brute	C ₂₀ H ₁₉ N ₃
Masse molaire	301,38496 g/mol
Longueur d'onde (λ_{\max})	542 nm
Classification	Colorant magenta

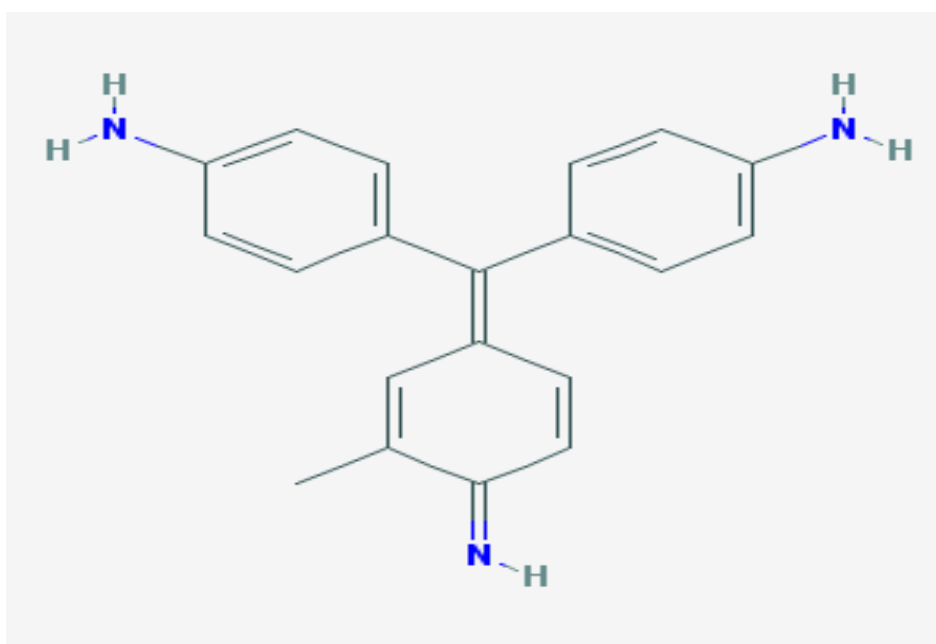


Figure IV.8 : Structure moléculaire de la Rosaniline Base.

IV.4 Méthode d'analyse des polluants organiques étudiés :

La méthode d'analyse utilisée dans cette étude pour la détermination des concentrations des deux polluants organiques étudiés a été la spectroscopie UV-visible.

Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance et est non destructive vis-à-vis de l'échantillon, elle s'applique à un très grand nombre de dosages. L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. En analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

IV.4.1 Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible.

IV.4.1.1 Loi de BEER LAMBERT

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur ℓ de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C est la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = k \times C \times \ell \quad (\text{Éq IV-11})$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ : épaisseur de la cuve.

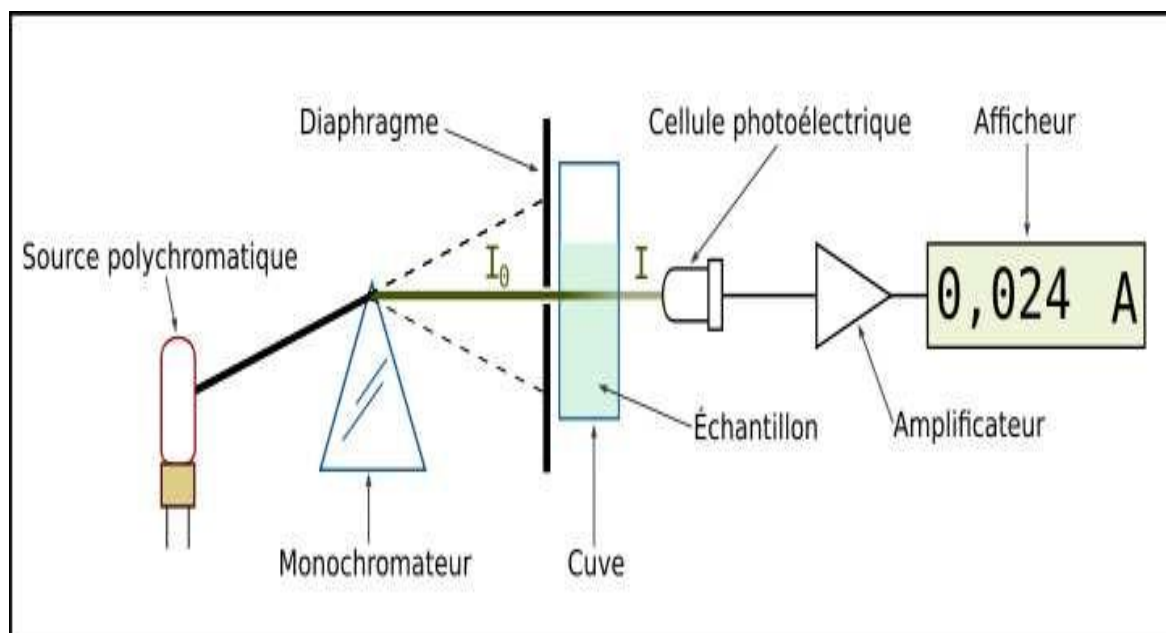


Figure IV.9: Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.

IV.5 Détermination de la courbe d'étalonnage de la Chrysoïdine R

IV.5.1 Préparation de la solution mère I (SMI)

Une solution mère (SMI) de concentration égale à 20 mg/L a été préparée en dissolvant 5 mg de la Chrysoïdine R dans une fiole de 250 mL

IV.5.2 Préparation des solutions filles

A partir de la solution SMI, des étalons avec des concentrations allant de 0 à 20 mg/L ont été préparées.

IV.5.3 Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'établir la courbe d'étalonnage de la Chrysoïdine R par spectrophotométrie, un balayage a été réalisé afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui était de 450 nm.

IV.5.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Chaque solution fille a été analysée dans le domaine visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 450 nm. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.3 et représentés graphiquement sur la Figure IV.10.

Tableau IV.3: Courbe d'étalonnage de la Chrysoïdine R.

C (mg/L)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
A	0	0,105	0,186	0,258	0,33	0,427	0,538	0,604	0,735

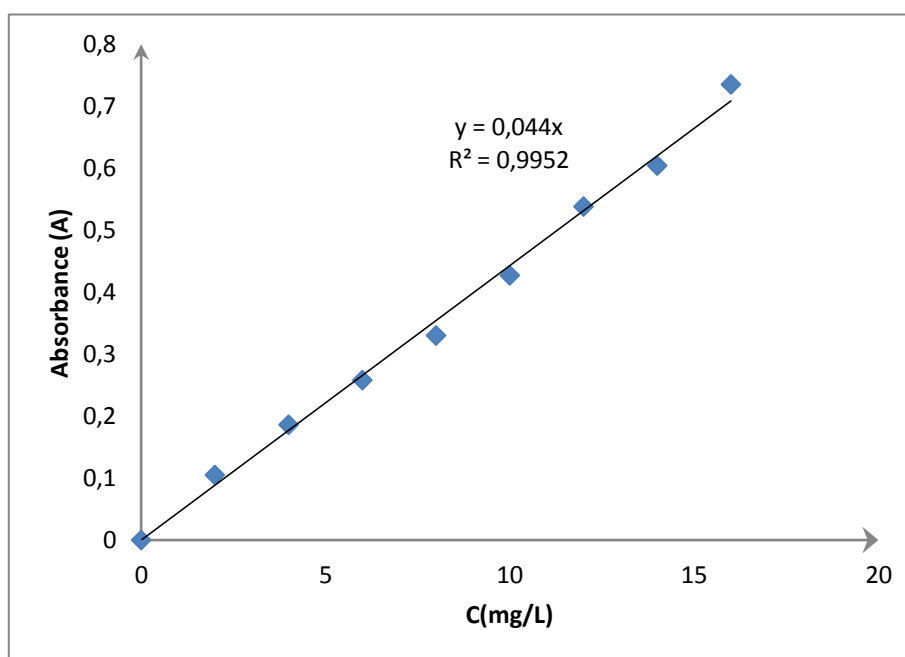


Figure IV.10: Droite d'étalonnage de la Chrysoïdine R ($\lambda_{\max}=450$ nm)

Remarque 1:

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration de la Chrysoïdine R est : $A = 0,044 * C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,995$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration en Chrysoïdine R d'une solution donnée.

IV.6 Détermination de la courbe d'étalonnage de la Rosaniline Base

IV.6.1 Préparation de la solution mère I (SMI)

Une solution mère a été préparé en pesant 5 mg de la Rosaniline Base, qu'on dissout dans une fiole de 250 ml, et on complète avec de l'eau distillée, la concentration correspondante est de 20 mg/L.

IV.6.2 Préparation des solutions filles

A partir de la solution SMI, des étalons avec des concentrations allant de 0 à 20 mg/L ont été préparées.

IV.6.3 Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'établir la courbe d'étalonnage de la Rosaniline Base par spectrophotométrie, un balayage est fait afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui est 542 nm pour le Rosaniline base

IV.6.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Chaque solution fille a été analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 542 nm. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.4 à et représentés graphiquement sur la Figure IV.11.

Tableau IV.4: Courbe d'étalonnage de la Rosaniline Base

C (mg/L)	0	2	4	6	8	10
Abs	0	0,25	0,451	0,596	0,796	1,084

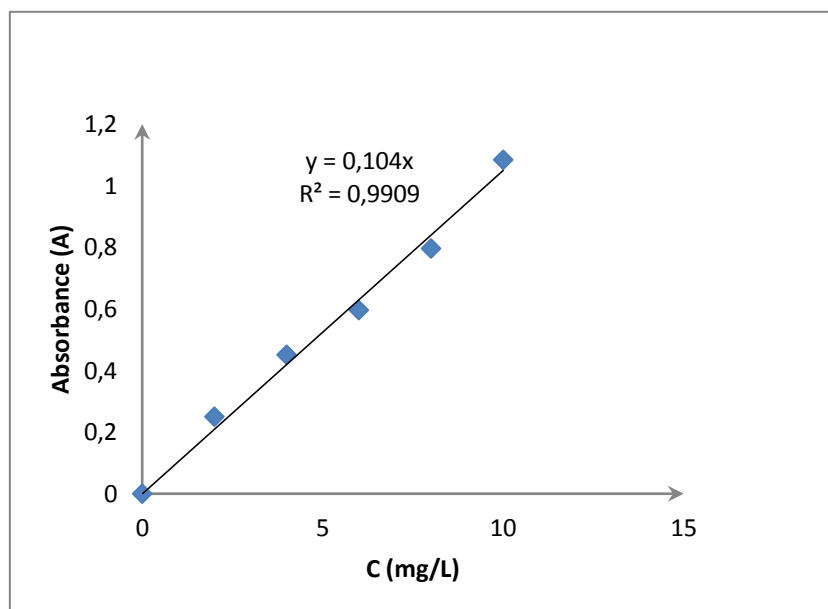


Figure IV.11: Courbe d'étalonnage de la Rosaniline Base ($\lambda_{\max}=542$ nm).

Remarque 1:

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration de la Chrysoïdine R est : $A = 0,104 * C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,99$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration en Rosaniline Base d'une solution donnée.

IV.7 Application à l'adsorption de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base

L'étude d'adsorption de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base a été faite par la biomasse végétale non traitée (Feuilles d'Olivier Non Traitées : FONT), les deux charbons actifs préparés : $CAH_2SO_4 30\%$ et $CAKOH 30\%$ et le charbon actif de Merck (CAMerck).

IV.7.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Les temps d'équilibre d'adsorption ont été déterminés comme suite : des volumes de 25mL ont été prélevés séparément de la solution de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base de concentrations choisies arbitrairement. Les solutions ont été mises en contact successivement avec 0,1g de chaque charbon actif. Les solutions ont été analysées au bout de 30 min jusqu'à 360 min. La centrifugation en vue de la séparation de l'adsorbant et de l'adsorbat a été effectuée

à 600 tr/min pendant 20 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen). Les concentrations résiduelles des centrifugeâtes ont été déterminées spectrophotométriquement. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement $T(\%) = (C_0 - C_{eq})/C_0$ dans les figures ci-dessous. $T(\%)$ représente le taux d'élimination de polluant organique et C_0 , C_{eq} sont les concentrations initiale et à l'équilibre respectivement en mg/L.

IV.7.2 Etude de l'influence de la dose des adsorbants préparés

Un volume de 25 mL de la solution de concentration connue de la Rosaniline base ou de la Chrysodine R a été mélangé respectivement avec 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,4 g de chaque charbon actif. L'ensemble a été agité pendant un temps de contact déterminé précédemment et le filtrat analysé pour la quantité adsorbée via la concentration finale.

IV.7.3 Courbes de l'adsorption en fonction du pH

Le pH de la solution a une influence importante sur le potentiel d'adsorption des polluants organiques [17-18]. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'adsorption des de la Chrysodine R et de la Rosaniline base par les différents adsorbants étudiés (FONT ; CAH₂SO₄30% ; CAKOH30% ; CA Merck) on a préparé des suspensions comme suite : en mélangeant une masse d'adsorbant de 0,15 g pour les FONT et 0,1g pour CAH₂SO₄30% ; CAKOH30% et le CA Merck respectivement avec 25 mL de la Chrysodine R ou de la Rosaniline base sur une gamme de pH allant de pH 2 à 12 de force ionique de 0,1N de NaCl. à une température de 25°C pendant un temps bien déterminé pour chaque système adsorbant-adsorbant et pour une vitesse d'agitation de 600 tr/min.

IV.7.4 Etude de l'influence de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption de la Chrysodine R et de la Rosaniline base par les charbons actifs, des volumes de 25 mL de solution de (Chrysodine R ou de Rosaniline base) de concentrations connues dans lesquelles des quantités de charbons actifs ont été ajoutés, 0,15 g pour les FONT, 0,1g pour CAH₂SO₄30% ; CAKOH30% et CAMerck. L'ensemble ont été placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), agité pendant un temps de contact de 1h pour la Rsaniline Base et 2h pour la Chrysodine R puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

IV.7.5 Paramètres thermodynamiques

Les fonctions thermodynamiques ont été calculés selon l'équation de Van't Hoff [21] :

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Éq IV-12})$$

Où :

K : coefficient de distribution, $K = (C_{ad,e})/C_e$ [22, 23],

ΔH : la variation de l'enthalpie,

ΔS : la variation de l'entropie,

R : constante des gaz (8,314 J/mol.K),

T : la température absolue (K).

L'énergie libre ΔG est déterminée à partir de l'équation suivante [23] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Éq IV-13})$$

Le tracé de la droite $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ permet d'obtenir les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

IV.7.6 Isothermes d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R

Une quantité optimisée de charbon actif (0,15 g pour les FONT et 0,1 g pour CAH₂SO₄-30%, CAKOH-30% et CA-Merck) a été introduite dans 25 mL de chacune des solutions de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R de concentration variant entre 50 à 1000 mg/L. Le mélange a été agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé et la quantité Q_e a été calculée selon l'équation (14).

$$Q_e = \left[\frac{(C_0 - C_{\text{éq}}) \times V}{1000 \times m} \right] \quad (\text{Eq IV-14})$$

Où :

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

$C_{\text{éq}}$: concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

V : volume d'adsorbat (mL).

m : masse de l'adsorbant (g).

IV.7.7 Cinétique d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R

Une cinétique de réaction batch a été réalisée à partir des courbes de disparition de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R en phase liquide. Une quantité optimisée de chaque charbon actif préparé, 0,15 g pour les FONT et 0,1g pour CAH₂SO₄30% ; CAKOH30% et CAMerck a été introduite respectivement dans des volumes de 25ml de solution de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base et agitée à (600 tr/min). La quantité maximale adsorbée pendant un temps de contact avec l'adsorbant, d'une heure pour la Chrysoïdine R et deux heures pour la Rosaniline Base. Trois modèles cinétiques ont été utilisés pour connaître le mécanisme d'adsorption des deux polluants choisis qui sont les deux modèles de Lagergren ou bien pseudo premier ordre [14], pseudo second ordre [13,15] et le modèle de la diffusion intra particule [16].

IV.7.7.1 Le modèle pseudo premier ordre sous la forme linéaire

Le modèle pseudo premier ordre sous la forme linéaire est donné par l'équation suivante [14] :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \times t \quad (\text{Eq IV-15})$$

Où:

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (h⁻¹),

t : Temps de contact (h),

q_e : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental)

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

IV.7.7.2 Modèle pseudo second ordre sous la forme linéaire

Le modèle pseudo second ordre sous la forme linéaire est donné par l'équation suivante [13-14] :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_{e2}^2} + \frac{1}{Q_{e2}} \times t \quad (\text{Eq IV-16})$$

Où:

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre,

Q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g),

Q_t : Quantité de substance adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t ,

h : qui correspond à $k_2 Q_e^2$; est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.h).

IV.7.7.3 Diffusion intra particule

La vitesse de diffusion intra particule est déterminée en utilisant l'équation suivante [16]:

$$Q_t = k_{int} \times t^{1/2} + C \quad (\text{Eq IV-17})$$

Où :

k_{int} : constante de la vitesse de diffusion intra particule (mg.g⁻¹.h^{-1/2})

C : c'est l'ordonnée à l'origine.

Chapitre V

Résultats et discussions

V. Résultats et discussions

V.1 Détermination de l'indice d'iode pour les adsorbants élaborés

Le Tableau V.1 regroupe les valeurs de l'indice d'iode pour les feuilles d'olivier, les charbons actifs élaborés et le charbon actif de Merck. La Figure V.1 illustre ces résultats sous forme d'histogrammes.

Tableau V.1: Valeurs de l'indice d'iode pour les adsorbants étudiés

Type de charbon actif	Indice d'iode (mg/g)
Feuilles d'olivier non traitées	320,46
CAH ₂ SO ₄ 30%	1150,07
CAKOH 30%	679,04
Charbon actif de Merck	862,60

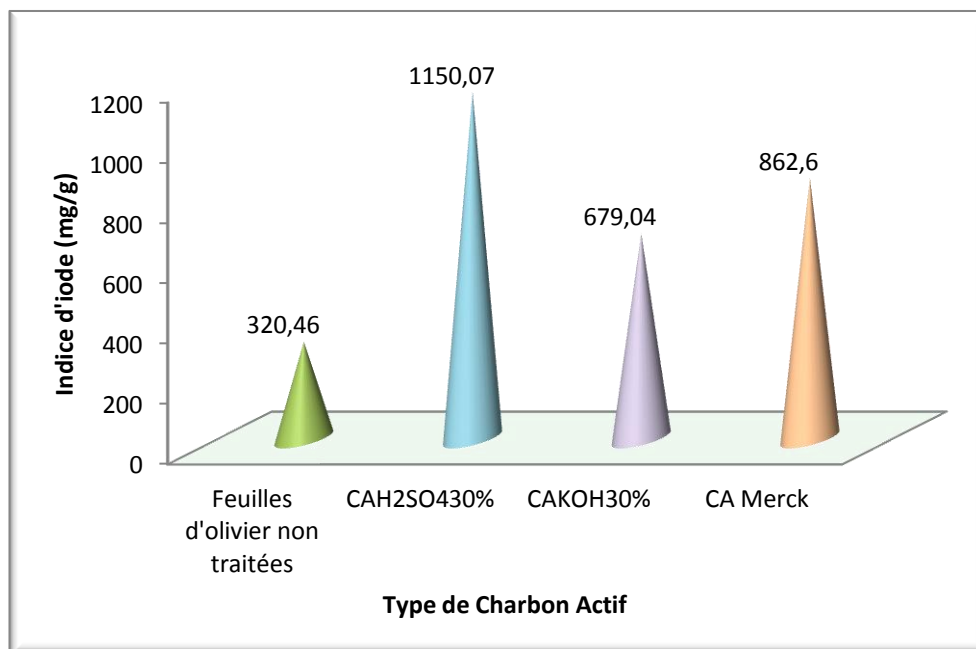


Figure V.1: Valeurs de l'indice d'iode pour les adsorbants étudiés

La valeur de l'indice d'iode obtenue pour les feuilles d'olivier non traitées est égale à 320,46 mg/g. Après les traitements chimiques, les valeurs ont été nettement améliorées pour atteindre 1150,07 mg/g et 679,04 mg/g pour le CAH₂SO₄30% et CAKOH30%

respectivement. On constate que l'activation chimique par l'acide sulfurique a créé une microporosité plus importante que celle par l'hydroxyde de potassium. Le CAH_2SO_4 -30% a une microporosité élevée par rapport au charbon actif commercial de Merck ayant un indice d'iode de 862,6 mg/g. Donc l'activation chimique a un effet positif sur la texture des feuilles d'olivier pour l'amélioration de sa microporosité.

V.2 Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

Le Tableau V.2 présente les valeurs d'indice de bleu de méthylène pour les différents adsorbants étudiés. Les feuilles d'olivier non traitées présentent une valeur de 88,37 mg/g. Après leur traitement chimique on a obtenu une valeur de 77,16 mg/g pour le CAH_2SO_4 30% et 81,03 pour le CAKOH 30%. Donc, le traitement chimique a modifié la structure poreuse des feuilles d'olivier par réduction de volumes mésoporeux tout en augmentant de volume microporeux. Le charbon actif de Merck possède un indice de bleu de Méthylène élevé vis-à-vis des autres adsorbants, estimé à 185,17 mg/g.

Tableau V.2: Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés

Type de charbon Actif	Indice de bleu de méthylène (mg/g)
Feuilles d'olivier non traitées (FONT)	88,37
CAH_2SO_4 30%	77,16
CAKOH 30%	81,03
Charbon actif de Merck	185,17

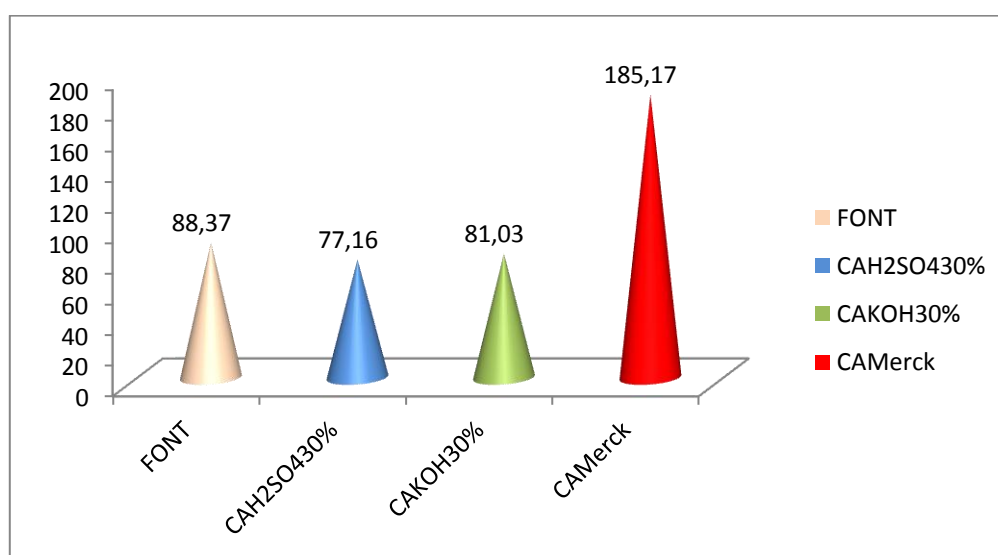


Figure V.2: Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants élaborés

V.3 Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.3, montrant que la surface accessible au bleu de Méthylène pour les feuilles d'olivier non traitées (FONT) est estimée de 214,73 m²/g. Les traitements chimiques des feuilles d'olivier ont entraîné une réduction de la surface accessible au Bleu de Méthylène à 200,65 m²/g pour le CAKOH30% et 185,47 m²/g pour le CAH₂SO₄30%. Cette réduction de la surface accessible s'explique par la modification de leur structure poreuse durant le traitement chimique et création de nouveaux micropores au détriment des mésopores existants.

Comparativement entre les charbons actifs élaborés et le charbon actif de Merck, ce dernier révèle une surface accessible au bleu de Méthylène importante de 453,33 m²/g.

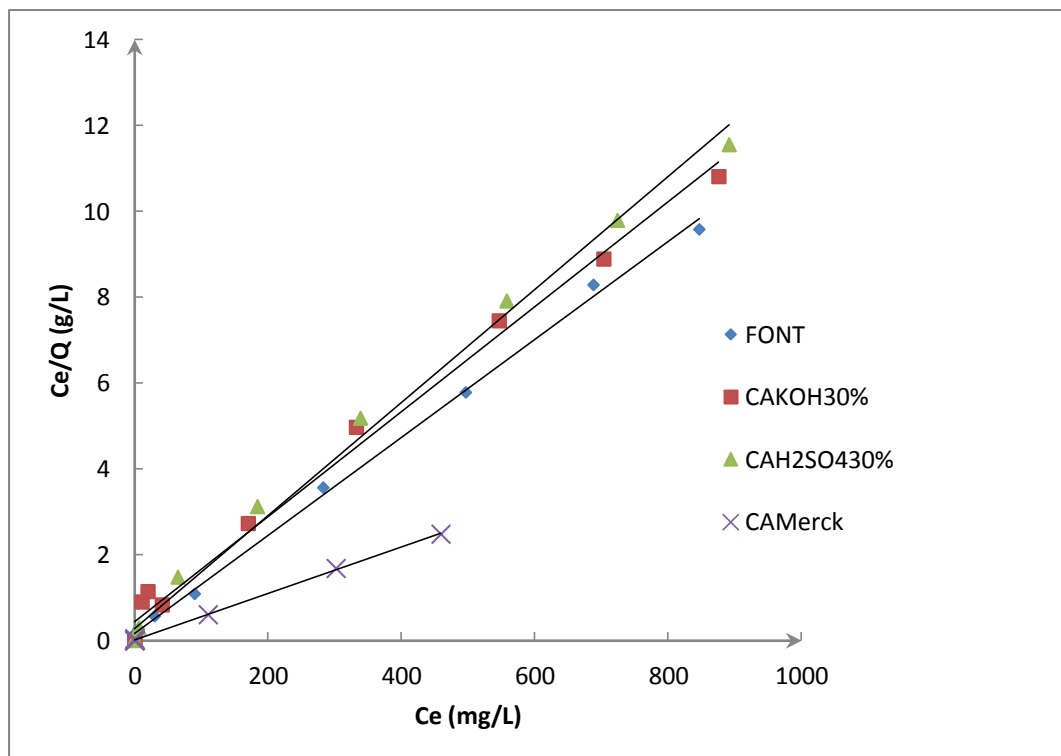


Figure V.3: Isothermes linéaires de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les charbons actifs étudiés

Tableau V.3: Valeurs de la surface accessible au Bleu de Méthylène des adsorbants étudiés

Charbon actif	R^2	b (mg/g)	S_{BM} (m^2/g)
FONT	0,9984	87,72	214,73
CAKOH-30%	0,9912	81,97	200,65
CAH ₂ SO ₄ -30%	0,9944	75,76	185,47
CAMerck	0,9995	185,19	453,33

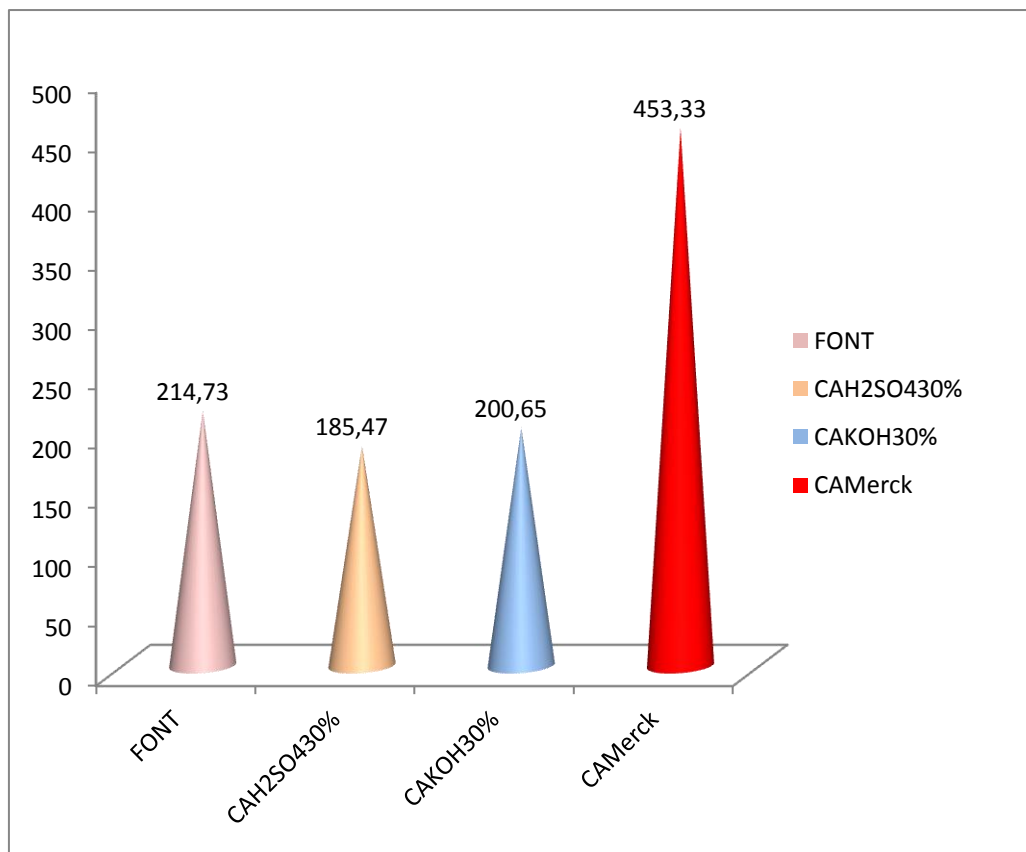


Figure V.4: Valeurs de la surface accessible au Bleu de Méthylène pour les adsorbants élaborés

V.4 Degré d'activation (Burn-off) des charbons actifs élaborés

L'analyse des résultats mentionnés dans le Tableau V.4 montrent que le charbon actif issu des Feuilles d'olivier traité par l'acide sulfurique (CAH₂SO₄-30%) possède un Burn-off le plus élevé de 79,04% par rapport à celui obtenu en utilisant l'hydroxyde de potassium (CAKOH-30%) qui est 65,76. Cette perte de masse est expliquée par l'élimination de la matière volatile durant la formation de la porosité rudimentaire durant la pyrolyse.

Tableau V.4: Valeurs du Burn-off des charbons actifs étudiés.

Adsorbants	T de pyrolyse (°C)	Temps de séjour (h)	Vitesse de chauffage (C°/min)	Agent d'activation	Rapport d'imprégnation (m/m)	Burn-off (%)	Rendement (%)
CAH ₂ SO ₄ 30%	500	2	10	H ₂ SO ₄	30%	79,04	20,96
CAKOH 30%	500	2	10	KOH	30%	65,76	34,24

V.5 Mise en évidence des propriétés acides

V.5.1 Méthode de Boehm

D'après les résultats montrés dans le Tableau V.5 ; on remarque que les feuilles d'olivier non traitées (FONT) présentent à leur surface des groupements chimiques de nature acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques) et aussi des groupements de nature basiques. Le traitement chimique de ces feuilles par l'acide sulfurique (CAH₂SO₄-30%) fait augmenter le nombre de groupements acides de 8,03 à 22,20 mmol/g par contre, le traitement chimique par l'hydroxyde de potassium (CAKOH-30%) fait augmenter celui des groupements basiques de 6,80 à 21,80 mmol/g.

Tableau V.5 : Identification des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs

Adsorbants	Acides carboxyliques (mmol/g)	Lactones (mmol /g)	Phénols (mmol /g)	Groupements Acides (mmol /g)	Groupements basiques (mmol /g)
FONT	6,93	0,23	0,87	8,03	6,80
CAH ₂ SO ₄ -30%	20,10	0,05	2,05	22,20	21,80
CAKOH-30%	20,05	0,15	0,50	20,70	20,20
CA Merck	6,73	0,03	0,57	7,33	6,80

V.6 Analyse IRTF

V.6.1 Identification des spectres infrarouges

Les spectres infrarouges des charbons actifs étudiés sont représentés sur la Figure V.5. L'analyse de ces spectres montre la présence de nombreuses fonctions à leurs surfaces. L'interprétation des spectres pour chaque adsorbant est la suivante :

V.6.1.1 Feuilles d'olivier non traitées (FONT)

Une large bande de vibration d'élongation apparaît à $3290,05\text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'hydrogène des groupes hydroxyles (O-H) des fonctions (carboxyles, phénols ou alcools). La présence de deux bandes de vibration d'élongation asymétrique à $2918,89\text{ cm}^{-1}$ et symétrique à 2851 cm^{-1} attribuées à la liaison (CH_2) aliphatique. Une bande de vibration de déformation dans le plan des liaisons C-H apparaît à $1435,58\text{ cm}^{-1}$. Une bande intense de largeur moyenne apparaît à $1608,35\text{ cm}^{-1}$ attribuée au groupe carbonyle (C=O) des acides carboxyliques, cétones, aldéhydes ou lactones [24].

Une forte bande d'élongation de (C-O) apparaît à $1029,35\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux fonctions phénols et acide carboxyliques.

V.6.1.2 Charbon actif traité par l'hydroxyde de potassium (CAKOH-30%)

L'apparition d'une bande large de vibration d'élongation à 3440 cm^{-1} et une bande de déformation hors du plan à 750 cm^{-1} caractéristiques au groupe hydroxyle pour les fonctions phénols et acides carboxyliques. Une bande d'absorption à 1250 cm^{-1} attribuée au (C-O) dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters [25-26].

Une bande de vibration d'élongation se trouve à 1660 cm^{-1} attribuée au (C=C) des cycles aromatiques et une bande moyenne à 1565 cm^{-1} indiquant souvent la présence d'un cycle aromatique. Une bande de vibration d'élongation de (CH) située à 2920 cm^{-1} confirme la présence d'une ou plusieurs saturations.

V.6.1.3 Charbon actif traité par l'acide sulfurique (CAH_2SO_4 -30%)

Une large bande de vibration d'élongation apparaît à 3450 cm^{-1} et une autre bande de déformation hors du plan apparaît à 750 cm^{-1} qui sont attribuées au groupe (OH) dans les fonctions phénols et acides carboxyliques. Une bande d'élongation intense de largeur moyenne apparaît à 1650 cm^{-1} attribuée au groupe (C=O) des fonctions amides.

V.7 pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Les résultats obtenus sont dans le tableau V.6 et leur représentation graphique sur la Figure V.6.

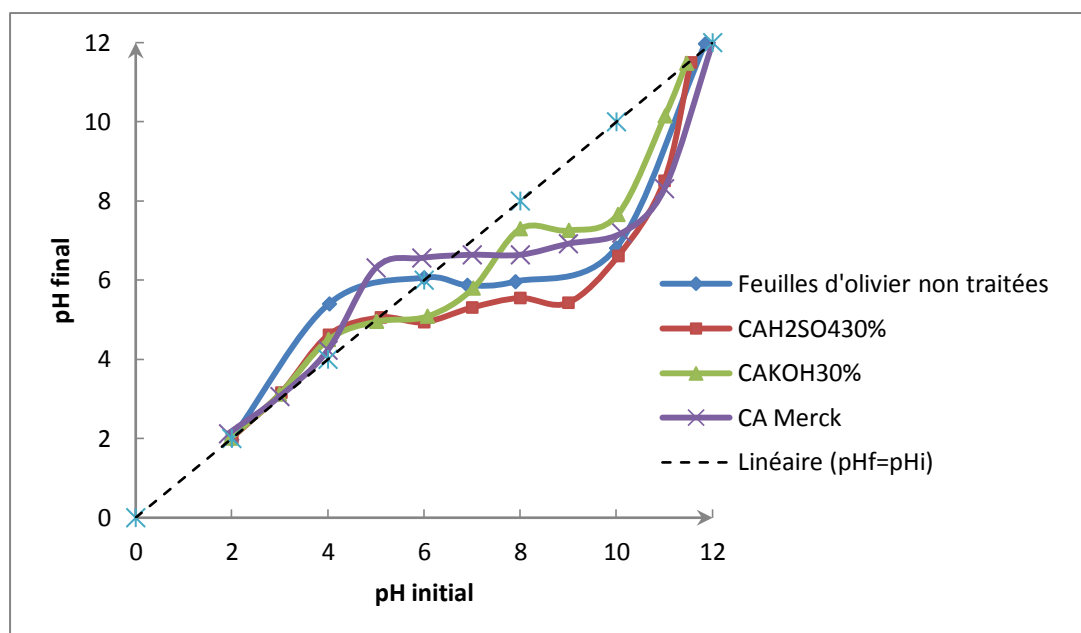


Figure V.6 : Représentation du pH_{pcz} des adsorbants étudiés

Tableau V.6 : Valeurs des pH Point de charge zéro (pH_{pcz}) des différents adsorbants

Adsorbants	FONT	CAH ₂ SO ₄ -30%	CAKOH-30%	Charbon Actif de Merck
pH_{zpc}	6,0	5,1	5,0	6,6

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que chaque charbon actif étudié a un pH_{zpc} caractéristique (Tableau V.6). Cette différence revient à la nature et la quantité des fonctions chimiques se trouvant sur chaque surface. Les pH_{zpc} pour tous les adsorbants étudiés sont compris entre 5,0 et 6,6. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface de l'adsorbant étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface de l'adsorbant étant chargée négativement.

V.8 Caractérisation chimique

V.8.1 Analyse élémentaire et structure morphologique (MEB/EDS)

Les résultats d'analyse EDS (microanalyse à dispersion d'énergie) obtenus sont mentionnés dans le Tableau V.7 et leurs spectres sont représentés sur les Figures (V.7 à V.14).

Tableau V.7: Analyse élémentaire des adsorbants étudiés

Elements (wt.%)	O	Al	Si	Al ₂ O ₃	SiO ₂
FONT	51,31	16,68	32,01	31,51	68,49
CAH2SO4-30%	50,21	26,10	23,69	49,31	50,69
CAKOH-30%	50,61	22,64	26,75	42,77	57,23
CAMerck	51,32	16,59	32,09	31,35	68,65

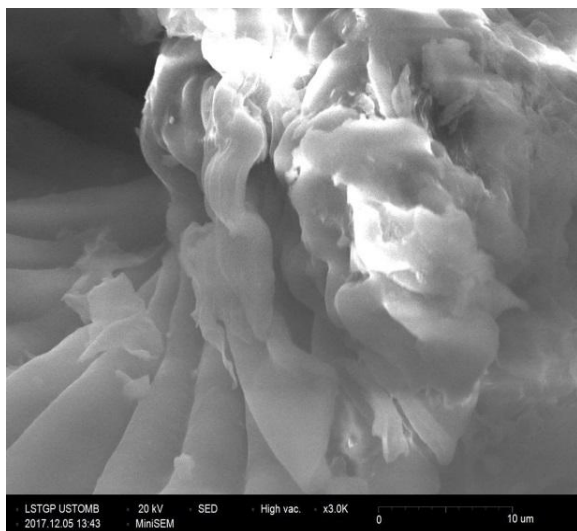


Figure V.8: Image MEB de FONT.

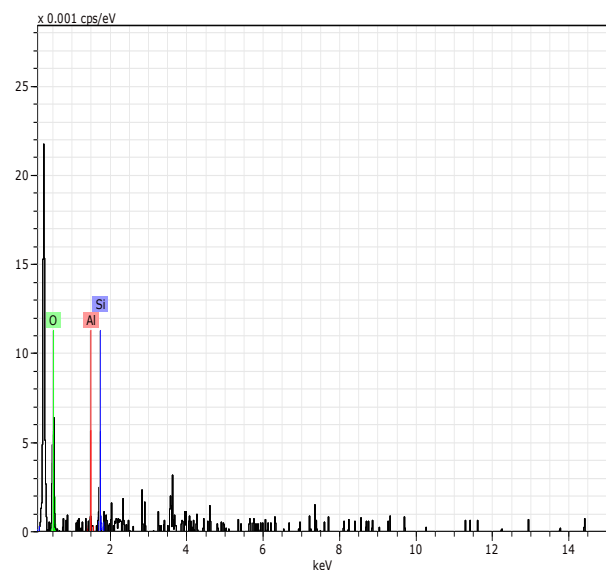


Figure V.7: Spectre EDS de FONT.

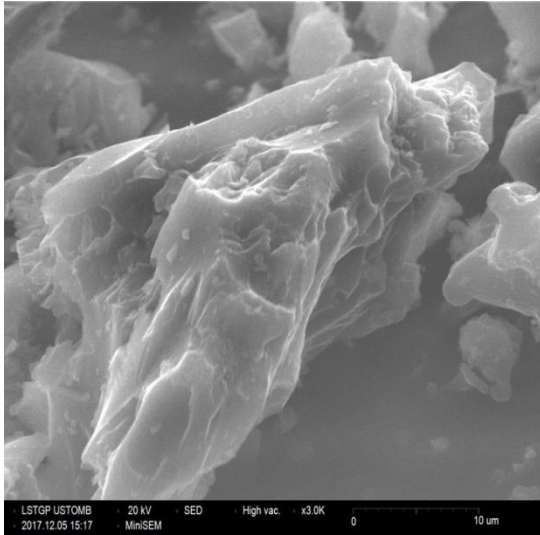
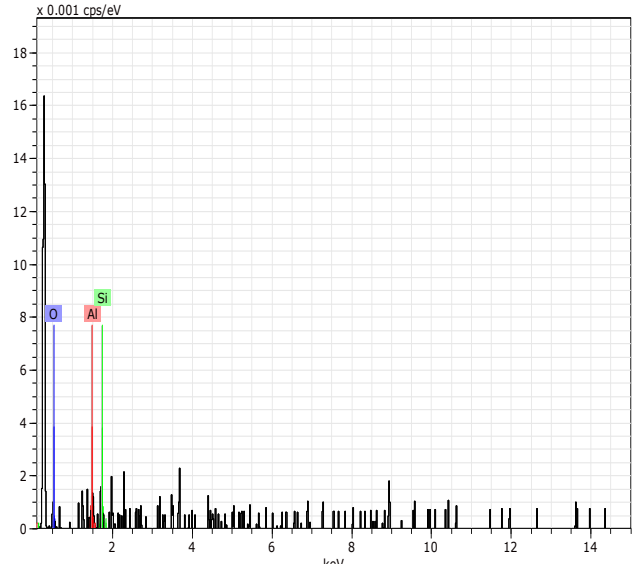


Figure V.9: Image MEB de CAH₂SO₄-30%



La microanalyse à dispersion d'énergie (EDS) des feuilles d'olivier (FONT) (Tableau V.7) indique la présence des hétéroatomes tels que l'Aluminium (Al) et la Silice (Si) sous forme d'oxyde d'Aluminium (Al_2O_3) avec 31,51% en masse et oxyde de Silice (SiO_2) avec 68,49% en masse. Après le traitement chimique suivie par celui thermique de la biomasse végétale, on a constaté que la quantité de ces hétéroatomes est légèrement modifiée. Le Charbon actif (CAH₂SO₄30%) devient contenir de 49,31% en Al_2O_3 ; 50,69% en SiO_2 et le CAH₂SO₄30% devient contenir de 42,77% en Al_2O_3 ; 57,23% en SiO_2 . Le charbon actif de Merck a aussi révélé la présence de ces hétéroatomes en 31,35% pour l'oxyde d'Aluminium (Al_2O_3) et 68,65% en oxyde de Silice. La présence de ces hétéroatomes comme (Al ; Si ; O) dans la composition chimique des adsorbants étudiés (FONT ; CAH₂SO₄30% ; CAKOH30% ; CAMerck) joue un rôle primordial, car ces atomes forment une matrice sur laquelle se fixent les différents groupements chimiques qui servent à fixer les polluants organiques grâce à des interactions électrostatiques de type physiques ou chimiques. Les images de microscopie électronique à balayage de la surface de la biomasse végétale (FONT) ainsi que celles des charbons actifs préparés à partir de cette biomasse (Figure V.7, V.9, V.11) montrent clairement qu'il y a une modification de la surface de la biomasse végétale après avoir subi ce traitement chimique par l'acide sulfurique 30% (m/m) et l'hydroxyde de potassium KOH 30%. La surface de la biomasse végétale apparaît homogène. Par contre, les charbons actifs issus de cette biomasse végétale traitée par l'acide sulfurique (CAH₂SO₄30%) et par l'hydroxyde de potassium (CAKOH-30%) présente une taille plus petite et une surface hétérogène et poreuse. Cette modification de la surface est due d'une part de la destruction de la structure de la biomasse végétale et création de nouveaux pores pendant toute la durée de son imprégnation dans H₂SO₄ à 30%) et KOH à 30%. En plus, par le traitement thermique (pyrolyse) qui avait pour but d'éliminer toute la matière volatile et d'élargir les pores créés pendant le traitement chimique. La surface du charbon actif de Merck observée par le MEB (Figure V.13) apparaît hétérogène et poreuse.

V.9 Résultats d'adsorption de la Rosaniline base et de la Chrysoïdine R

V.9.1 Détermination des temps d'équilibre d'adsorption

D'après les Figures V.15 et V.16 représentant respectivement l'évolution des taux d'élimination de la Rosaniline Base en fonction de temps et de la Chrysoïdine R avec une concentration initiale $C_0=100\text{mg/L}$ par tous les adsorbants considérés dans cette étude. On constate que le taux d'élimination des deux polluants augmente avec le temps d'équilibre

jusqu'à atteindre un palier de saturation où ce dernier reste presque constant. Ce temps d'équilibre a été estimé d'une heure pour l'adsorption de la Rosaniline Base et deux heures pour l'adsorption de Chrysoïdine R.

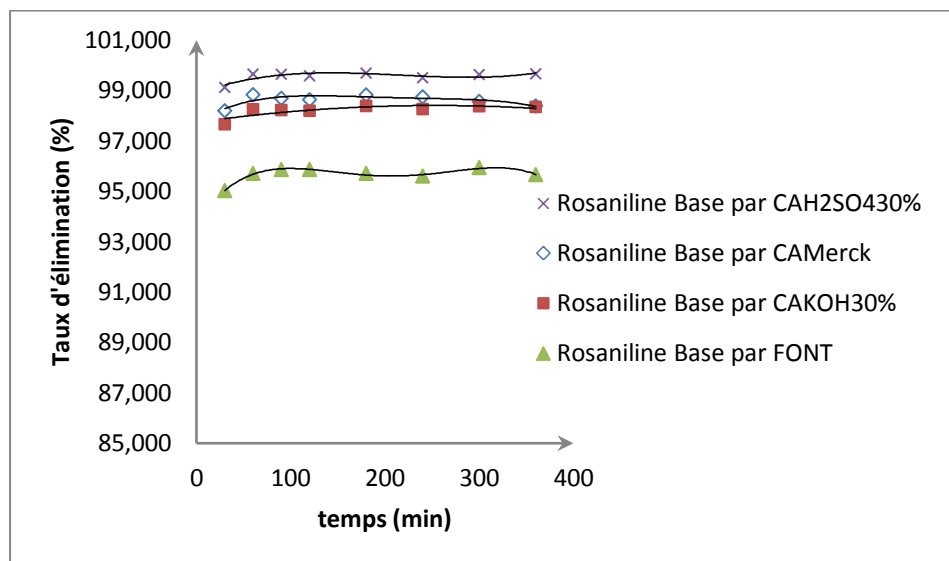


Figure V.15: Effet du temps sur l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés

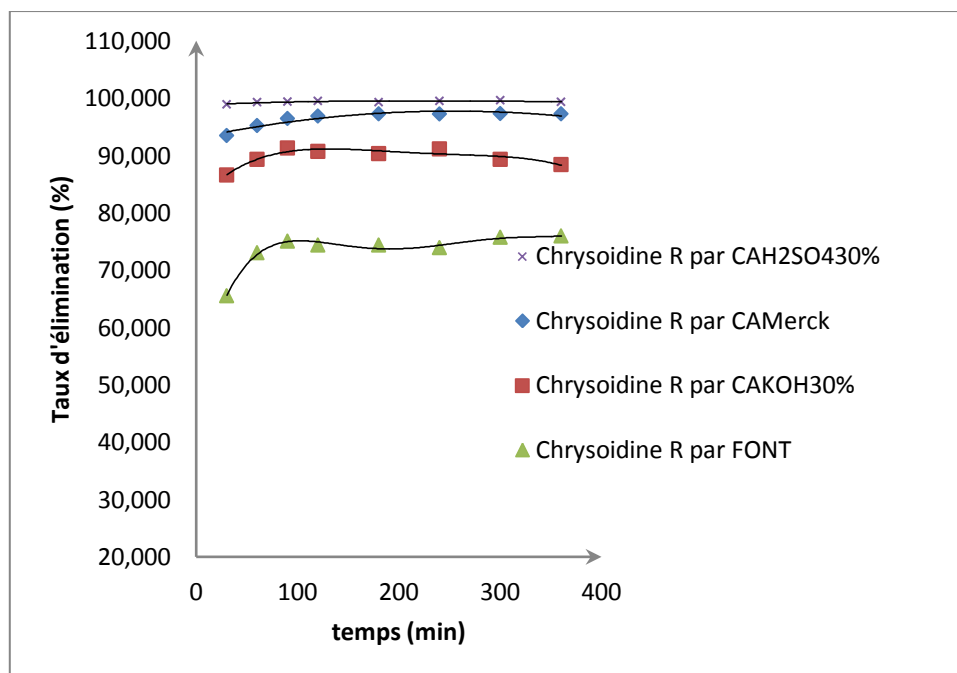


Figure V.16: Effet du temps sur l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés

V.9.2 Influence de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption

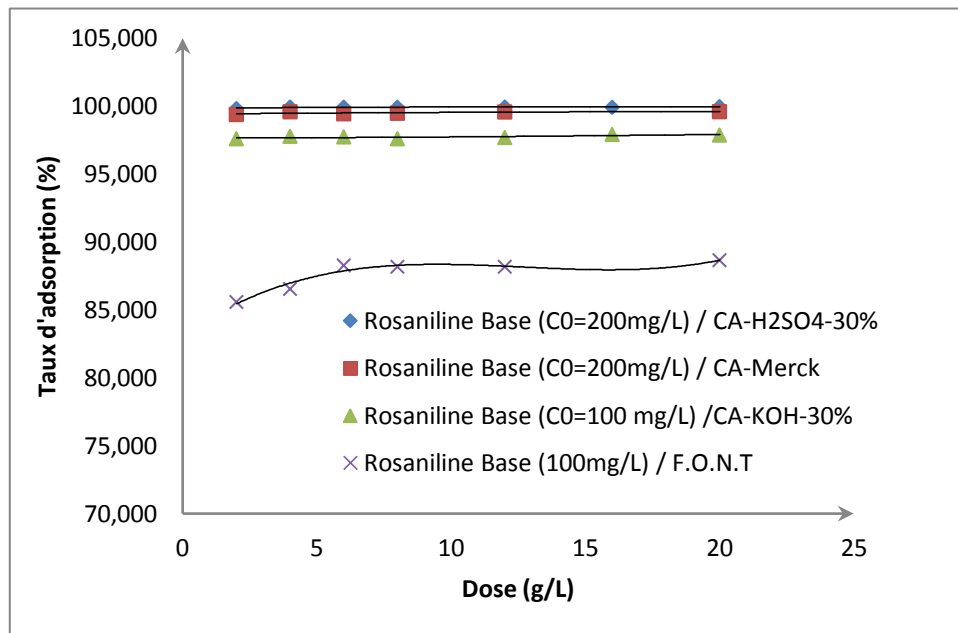


Figure V.17: Effet de la dose sur l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés

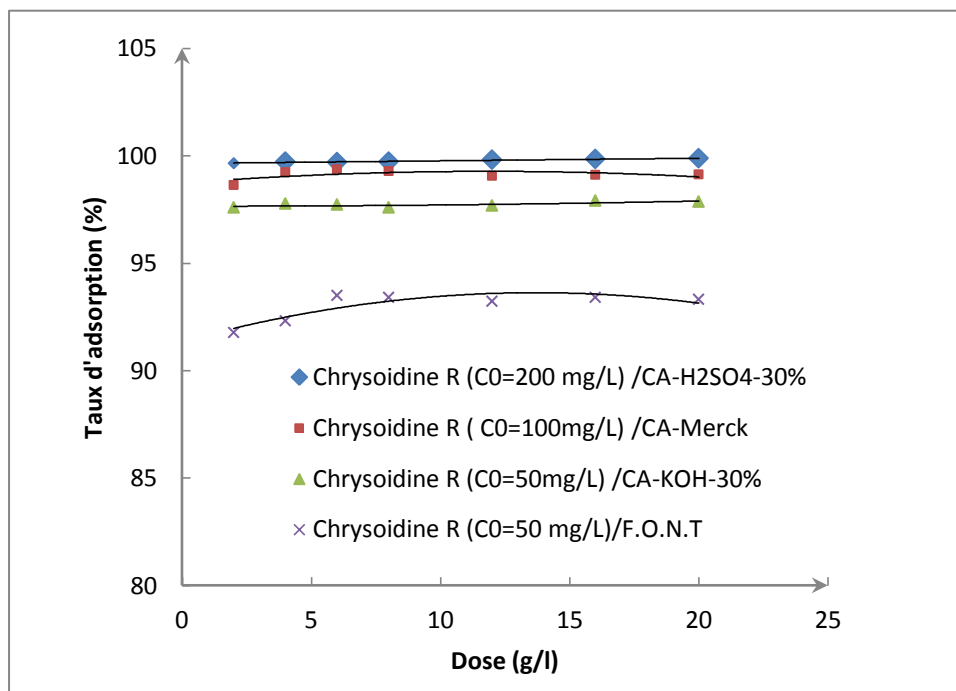


Figure V.18: Effet de la dose sur l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés

Les Figures (V.17 et V.18) montrent que le taux d'élimination des polluants organiques augmente en fonction de la dose de l'adsorbant et celui-ci atteint presque son maximum de 99,92% ; 99,58% et 94,76% pour l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants CAH_2SO_4 -30% ; CA-Merck et CAKOH-30% respectivement pour une dose optimum de 4g/L et 88,27% avec FONT pour une dose de 6 g/L. Le taux d'élimination de la Chrysoïdine R atteint son maximum de 99,92% ; 99,24% et 97,77% avec les adsorbants CAH_2SO_4 30% ; CAMerck et CAKOH30% respectivement pour une dose de 4g/L et 93,5% avec FONT pour une dose de 6 g/L. Car l'augmentation de la dose de l'adsorbant fait augmenter la surface spécifique par augmentation des sites disponibles pour l'adsorption et par conséquence augmentation de la quantité adsorbée du polluant [27].

V.9.3 Courbes d'adsorption en fonction du pH

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (V.19 et V.20) qui montrent que l'adsorption de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base par le CAH_2SO_4 30% n'a été pas influencée par le pH de la solution, car le taux d'adsorption reste stable à 99,9% pour la Rosaniline Base et 99,7% pour la Chrysoïdine R. Par contre le taux d'adsorption des deux colorants par le CAMerck, CAKOH30% et FONT a été influence par la variation du pH. Etant faible pour un pH inférieur à 6 et élevé au-delà de ce pH pour la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R avec les adsorbant CAMerck, CAKOH30% et FONT. Le faible taux adsorption peut être expliqué par la compétition entre les protons et les deux polluants de nature cationiques [28] et aussi le taux d'adsorption élevé est dû à l'augmentation des forces d'attraction électrostatiques entre les polluants organiques étudiés et les adsorbants qui sont chargés négativement au-dessus de leurs pH_{zpc} . Les pH des solutions de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base sont 7,08 et 6,04 respectivement où toutes les expériences d'adsorption ultérieures ont été faites sans leurs ajustements.

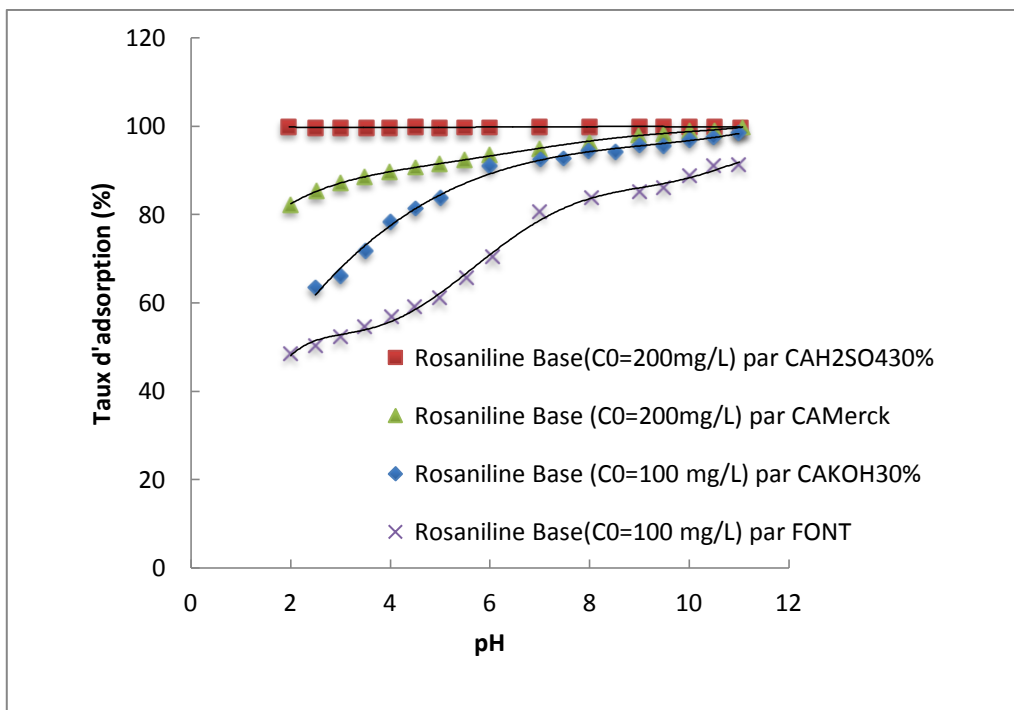


Figure V.19: Courbes d'adsorption de la Rosaniline B par les adsorbants : ([NaCl]=0,1N, T ambiante)

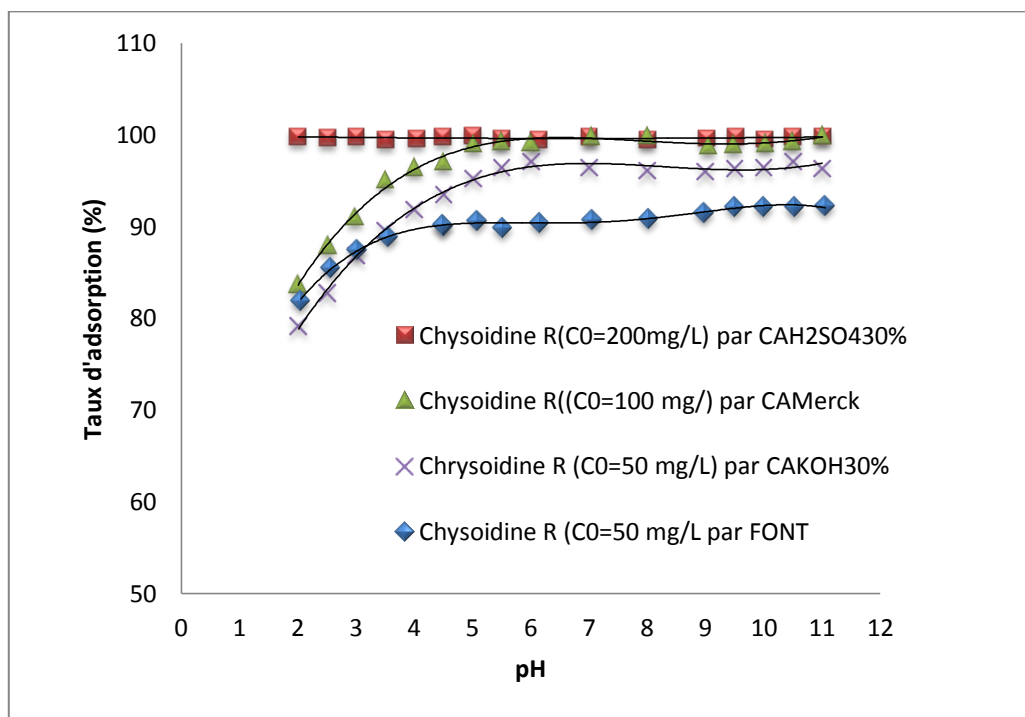


Figure V.20: Courbes d'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants : ([NaCl]=0,1N, T ambiante)

V.9.4 Influence de la température sur l'adsorption des deux colorants par les charbons

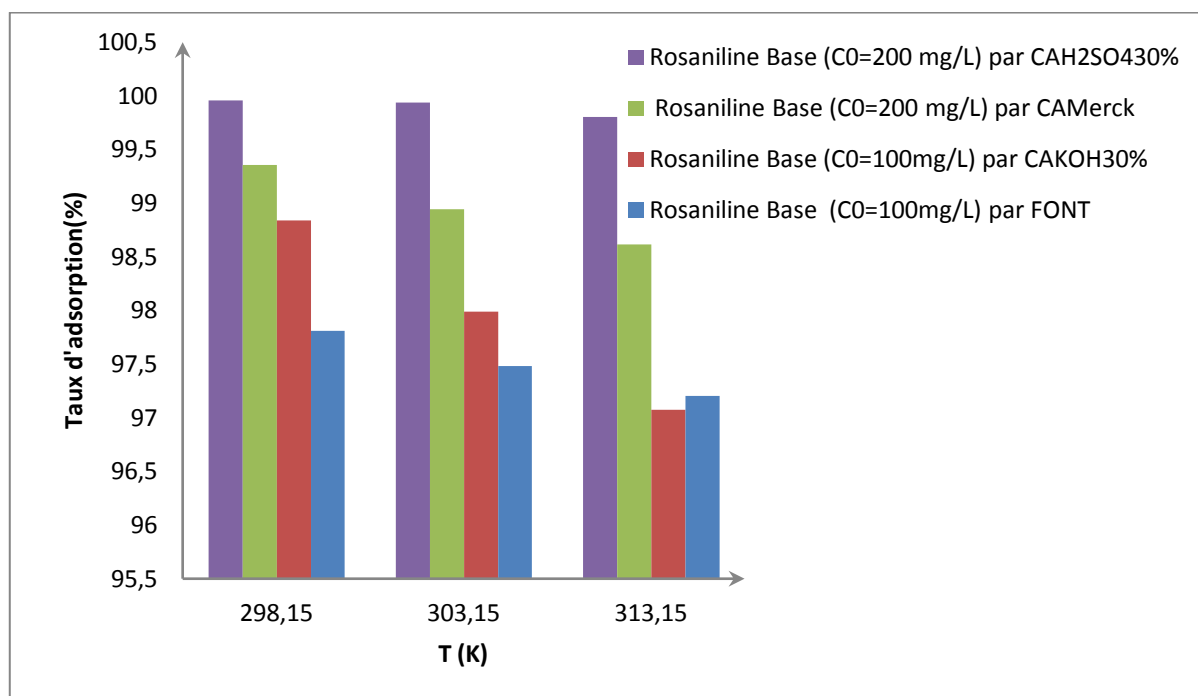


Figure V.21: Effet de la température sur l'adsorption de la Rosaniline Base

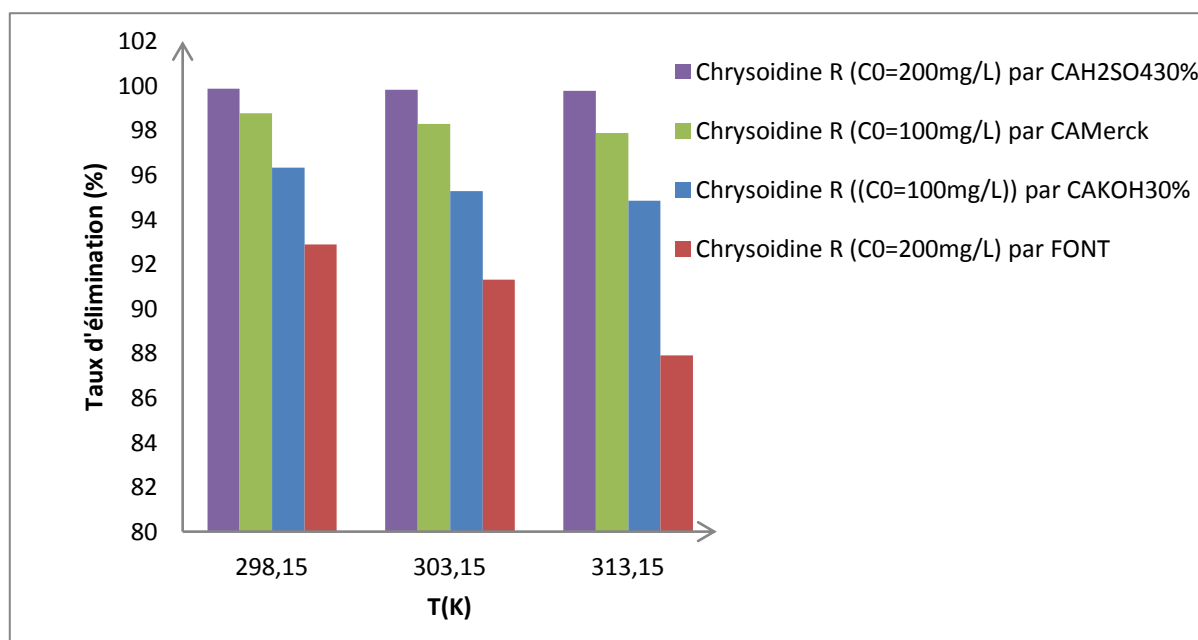


Figure V.22: Effet de la température sur l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants préparés

L'analyse des résultats obtenus montre une légère diminution du taux d'adsorption de la Rosaniline Base (Figure V.21) et de la Chrysoïdine R (Figure V.22) par les adsorbants étudiés au cours de l'accroissement de la température de 298,15 à 313,15 K. Cela peut être expliqué par la désorption des deux molécules de la phase solide vers la phase liquide. Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° liés au processus d'adsorption ainsi que le coefficient de distribution K_d ont été calculés afin de confirmer les résultats obtenus.

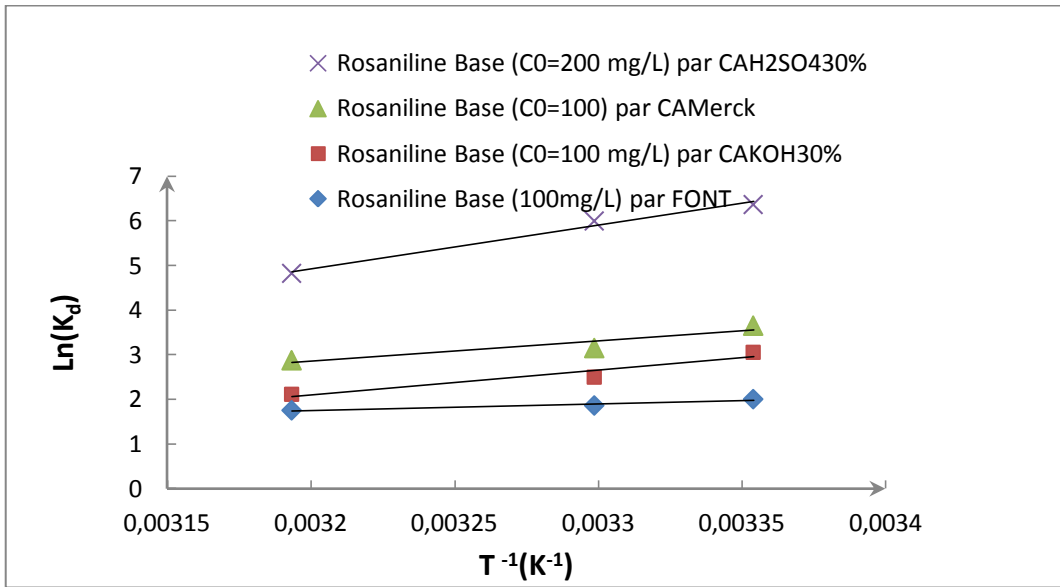


Figure V.23: Evolution de $Ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour l'adsorption de la Rosaniline Base

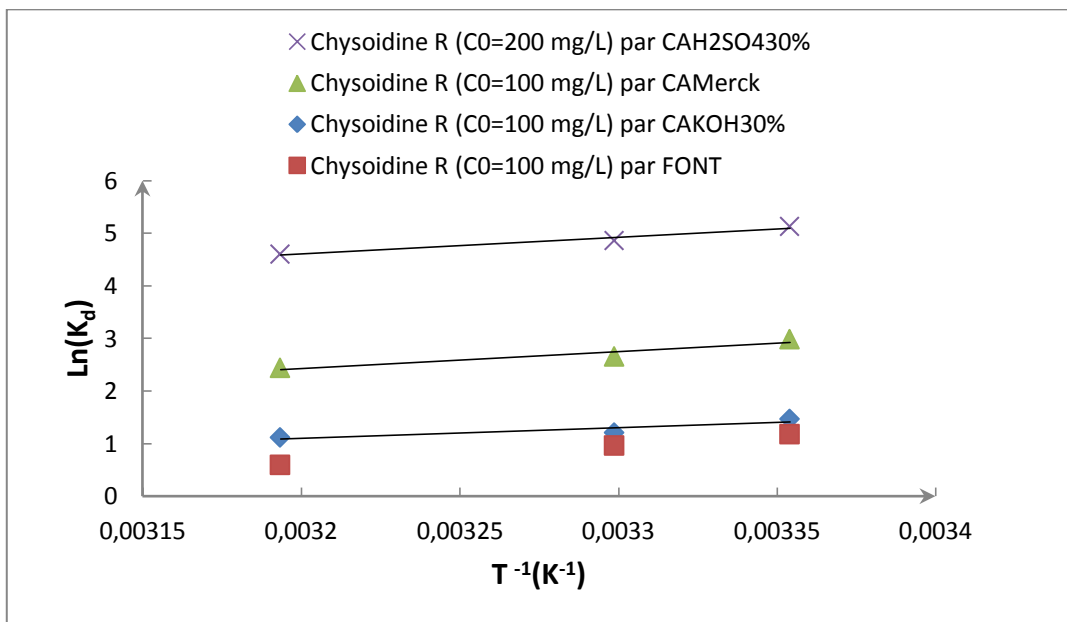


Figure V.24: Evolution de $Ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour l'adsorption de la Chrysoïdine R

V.9.5 Extraction des paramètres thermodynamiques

Les résultats des fonctions thermodynamiques sont montrés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.8: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Rosaniline base et de Chrysoïdine R par les adsorbants (FONT ; CAH₂SO₄-30% ; CAKOH-30% et le CA Merck).

Charbon actif	Polluants	R ²	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)		
					298	303	313
FONT	Rosaniline base	0,9352	-12,362	-0,025	-4,973	-4,698	-4,572
	Chrysoïdine R	0,9992	-30,082	-0,091	-2,924	-2,430	-1,550
CAH ₂ SO ₄ -30%	Rosaniline base	0,9868	-81,495	-0,220	-15,784	-15,121	-12,563
	Chrysoïdine R	0,9646	-26,370	-0,046	-12,716	-12,252	-11,983
CAKOH-30%	Rosaniline base	0,922	-46,268	-0,131	-7,576	-6,300	-5,507
	Chrysoïdine R	0,8129	-16,723	-0,044	-3,640	-3,047	-2,909
CA Merck	Rosaniline base	0,8852	-37,695	-0,097	-9,056	-7,944	-7,492
	Chrysoïdine R	0,9152	-26,739	-0,065	-7,400	-6,697	-6,354

L'analyse des résultats illustrés dans le Tableau V.8 montrent que le processus d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R par tous les adsorbants considérés a été exothermique ($\Delta H < 0$), spontanée et favorable car ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs négatives de l'entropie ($\Delta S < 0$) confirment bien que les atomes de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption.

Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues sont faibles ($\Delta H < 50 \text{ kJmol}^{-1}$) indiquent bien que les interactions solide-liquide sont de type physique. Ces résultats confirment bien que les interactions entre les polluants organiques (Rosaniline Base, Chrysoïdine R) et les adsorbants étudiés ont été de type de modèle de complexation de surface externe, car les modèles de complexes de sphère externe sont généralement liés par des forces électrostatiques de type Van der Waals (énergie de l'ordre de 1 à 50 kJ.mol^{-1}) prédominant. Ils sont moins stables que les complexes de sphère interne qui font intervenir des liaisons de type chimique [29-30].

V.9.6 Isothermes d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R

Les isothermes d'adsorption ont été modélisées selon les cas, par les modèles de Langmuir et de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de détermination sont acceptables, étant en général supérieur à 0,99. Nous nous intéressons particulièrement

aux isothermes d'adsorption de ces polluants par les charbons actifs préparés. Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement sur les figures (V.25 et V.26).

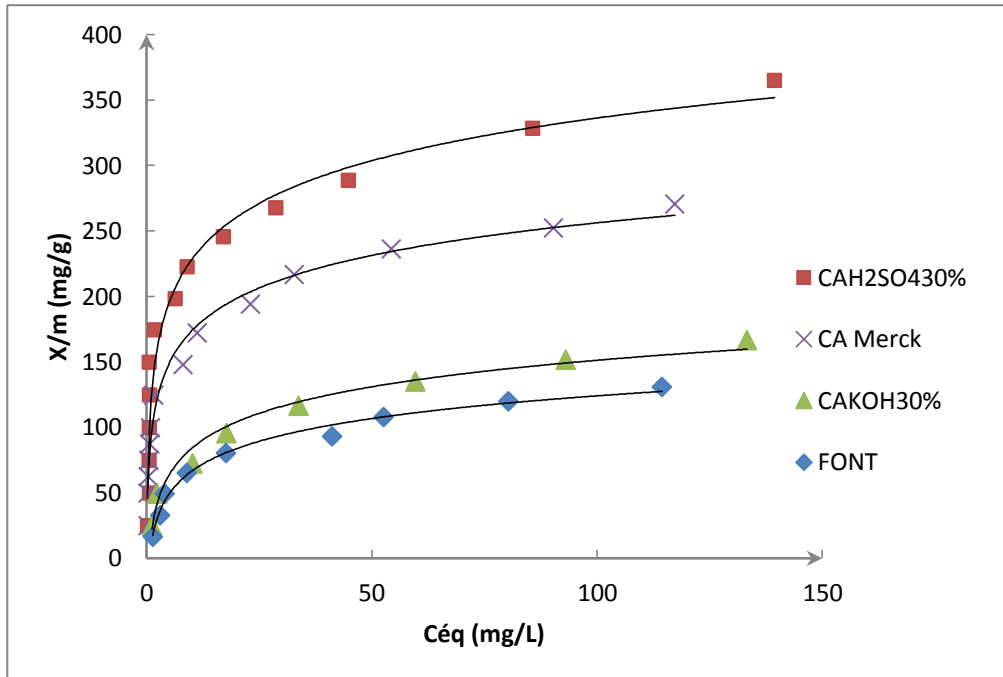


Figure V.25: Isothermes d'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés

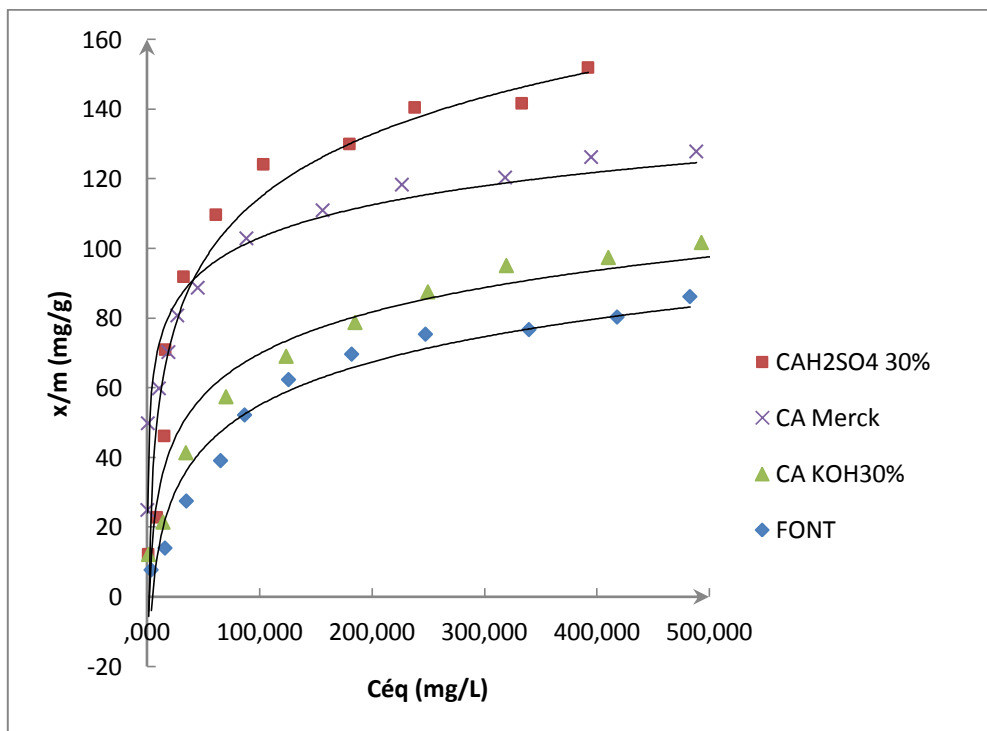


Figure V.26: Isothermes d'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants préparés

Les isothermes d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R (Figure V.25 et Figure V.26) ont été déterminées à température ambiante et à pH 7,08 et 6,04 respectivement. Elles montrent que les adsorbants étudiés ont presque un comportement similaire décrit comme suit :

Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel les quantités adsorbées de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base augmentent en fonction de la concentration. Ensuite, un palier dans lequel les quantités adsorbées restent constantes quelle que soit la concentration dans la solution. Finalement, un palier montrant la capacité limite d'adsorption des adsorbants. L'allure des isothermes d'adsorption de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base montre que cette capacité d'adsorption dépend fortement de la nature des adsorbants étudiés. Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption [31].

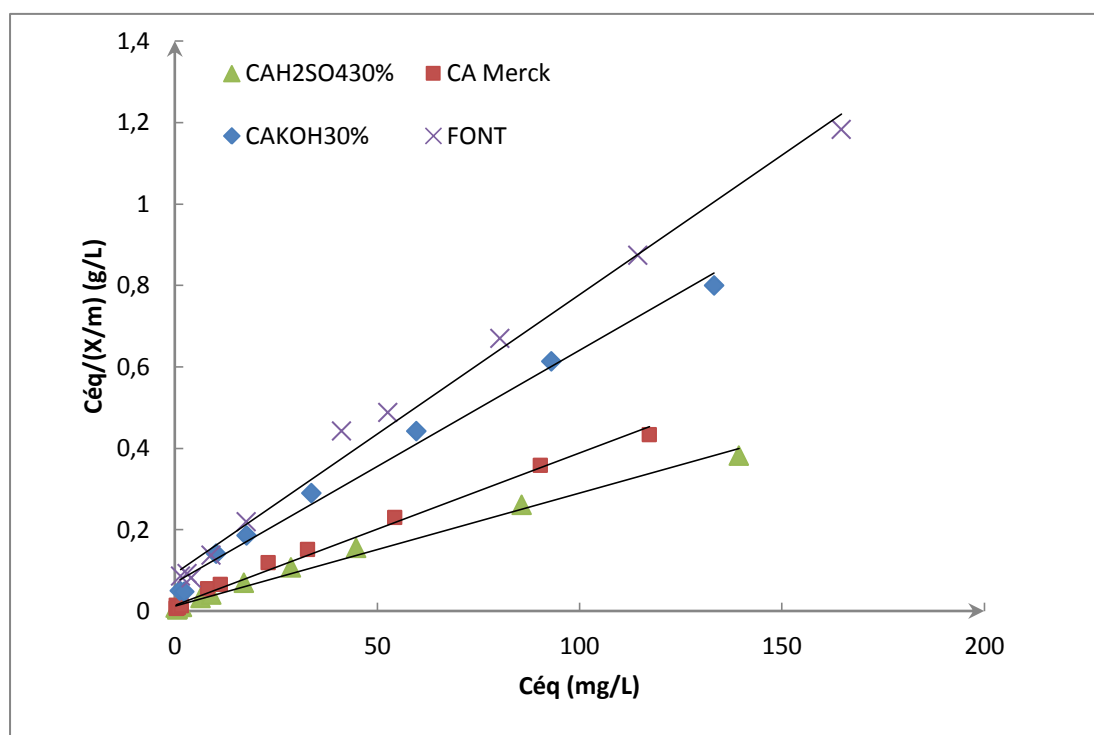


Figure V.27: Isothermes de Langmuir linéaire de l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés

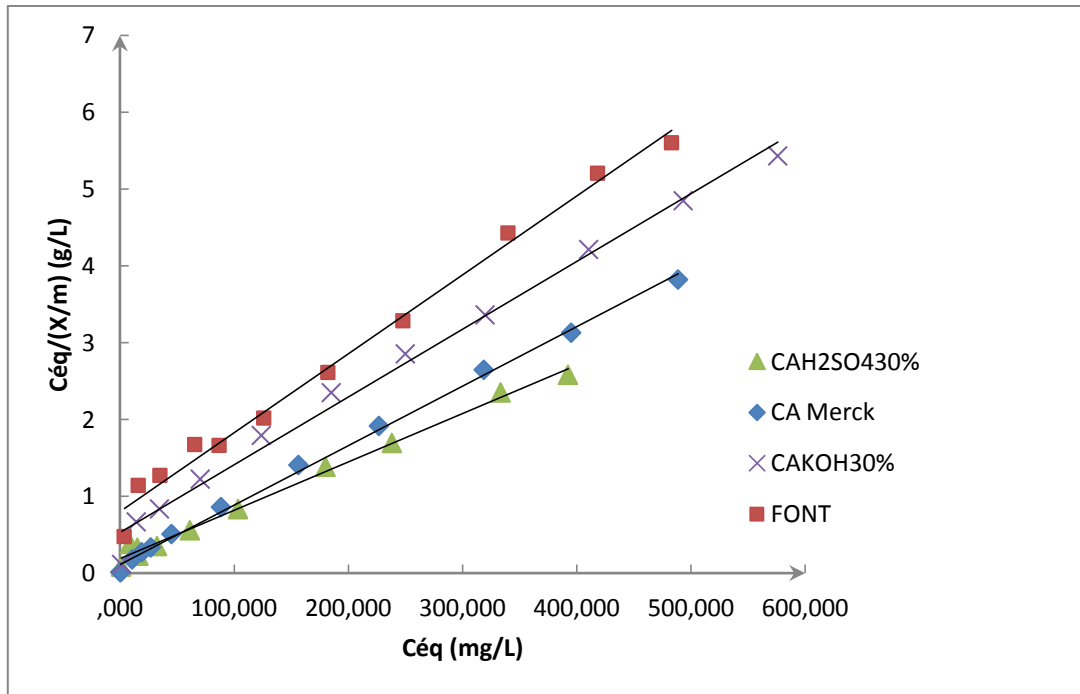


Figure V.28: Isothermes de Langmuir linéaire de l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés

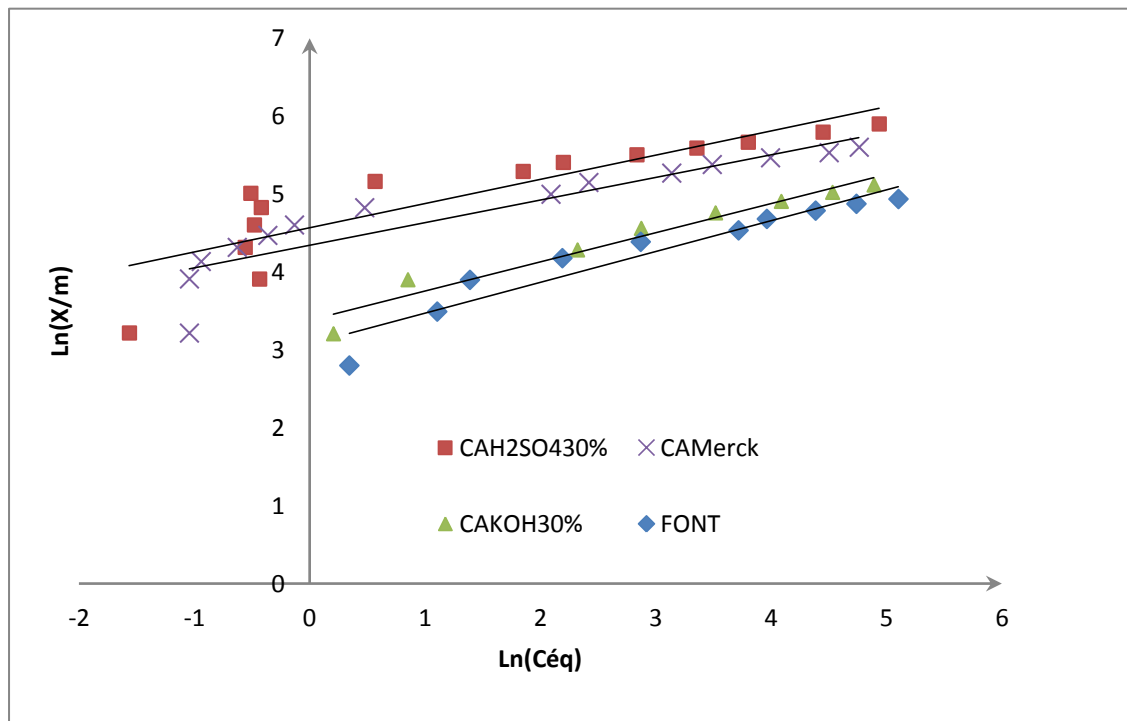


Figure V.29: Isothermes de Freundlich linéaire de l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés

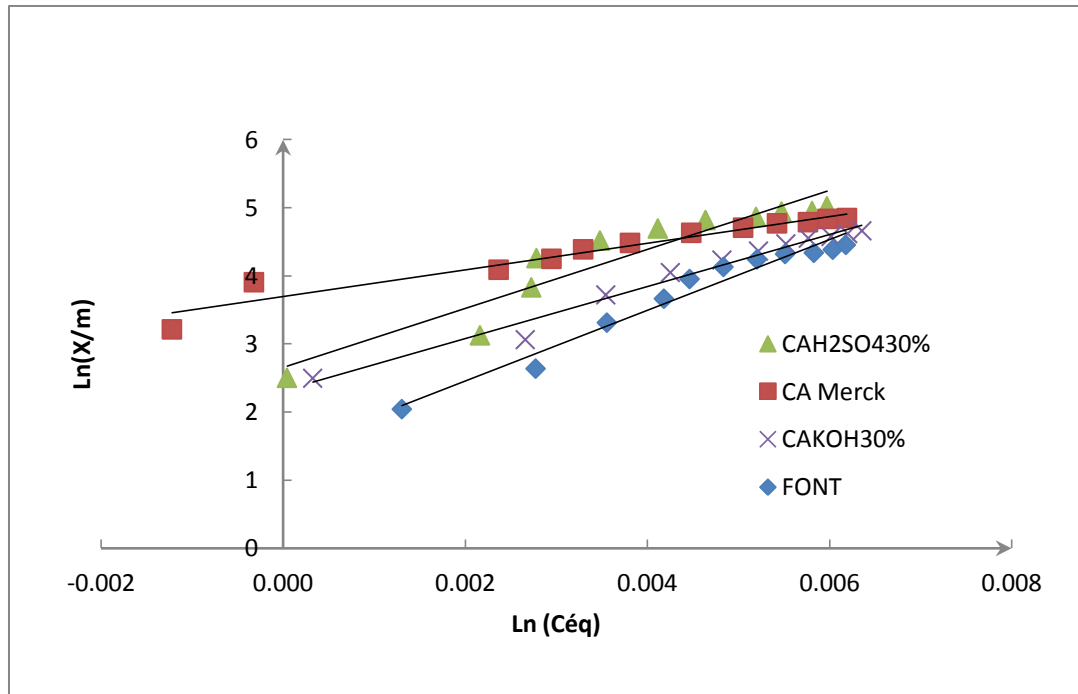


Figure V.30: Isothermes de Freundlich linéaire de l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés

L'adaptation des modèles de Langmuir et de Freundlich pour les systèmes étudiés sont représentés sur les figures (V.27 ; V.28) et (V.29 ; V.30) respectivement avec des coefficients de détermination satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) obtenues à partir des pentes et des ordonnées à l'origine sur les figures citées ci-dessus ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich avec ces constantes K_F et n .

Les interactions de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R avec les tous adsorbants étudiés ont été modélisées par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

L'équation de Langmuir sous sa forme linéaire est la suivante [32]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times K_L} + \frac{C_e}{b} \quad (\text{Éq V.18})$$

Où C_e (mg / L) est la concentration de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R à l'équilibre, K_L (L / mg) est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption et b (mg / g) est la capacité maximale d'adsorption pour un recouvrement monocouche.

En plus, le paramètre d'équilibre (R_L) qui est une constante adimensionnelle caractéristique de l'isotherme de Langmuir a été déterminé par l'équation suivante [33] :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (\text{Éq V.19})$$

Où K_L (mg / L) est la constante de Langmuir et C_0 (mg / L) est la concentration initiale de Chrysoïdine R et de Rosaniline Base, L'adsorption est défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$) ; favorable ($0 < R_L < 1$), irréversible ($R_L = 0$).

L'équation de Freundlich sous sa forme linéaire est la suivante [34] :

$$\text{Log}(Q_e) = \text{Log}(K_F) + \frac{1}{n} \text{Log}(C_e) \quad (\text{Éq V.20})$$

Où K_F (L/g) est la constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption et n est une constante liée à l'intensité.

Tableau V.9: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés à T ambiante

Modèle de Langmuir					
Polluants Organique	Adsorbants	R^2	b (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L
Chrysoïdine R	FONT	0,9905	97,09	0,0083	0,546
	CAH ₂ SO ₄ 30%	0,9933	158,73	0,0335	0,229
	CAKOH30%	0,9904	113,64	0,0166	0,375
	CA Merck	0,9974	129,87	0,0692	0,126
Rosaniline Base	FONT	0,9920	147,06	0,073	0,120
	CAH ₂ SO ₄ 30%	0,9915	357,14	0,233	0,041
	CAKOH30%	0,9902	175,44	0,080	0,111
	CA Merck	0,9932	270,27	0,264	0,036
Modèle de Freundlich					
	Adsorbants	R^2	n	$1/n$	K_F
Chrysoïdine R	FONT	0,9633	1,929	0,518	4,148
	CAH ₂ SO ₄ 30%	0,8955	2,311	0,432	14,234
	CAKOH30%	0,9774	2,614	0,382	10,097
	CA Merck	0,8715	5,107	0,195	40,354
Rosaniline Base	FONT	0,9141	2,52	0,396	21,67
	CAH ₂ SO ₄ 30%	0,7596	3,22	0,310	96,53
	CAKOH30%	0,9557	2,67	0,374	29,37
	CA Merck	0,8403	3,44	0,290	77,15

La modélisation des isothermes d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R par le modèle de Langmuir linéarisé (Figures : V.27 et V.28) donne des droites

avec des coefficients de détermination $R^2 > 0,99$ et les valeurs de paramètre d'équilibre (R_L) comprise entre zéro et l'unité, confirmant ainsi que l'adsorption de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base sont favorables et obéissent à ce modèle.

Les capacités maximales d'adsorption pour une monocouche (b) de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base ont été variables et dépendent essentiellement de la nature de l'adsorbant. Celles de la Chrysoïdine R et de Rosaniline Base par les feuilles d'olivier non traités (FONT) sont respectivement 97,09 et 147 mg/g, ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption pour ce matériau végétale. Après leurs traitements chimiques par les différents agents, une amélioration nette de la capacité d'adsorption a été constatée selon l'agent chimique activant utilisé. Pour le charbon actif obtenu via l'hydroxyde de potassium 30% (CAKOH-30%), des capacités d'adsorption de 113,64 mg/g et de 157,14 mg/g ont été obtenues pour la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base respectivement. Concernant le charbon actif obtenu via l'acide sulfurique 30% (CAH₂SO₄-30%) présente une capacité d'adsorption de 158,73 mg/g pour le la Chrysoïdine R et 357,14 mg/g pour la Rosaniline Base. Ces Capacités d'adsorption sont plus supérieures à celles obtenues par le charbon commercial de Merck (CA-Merck), qui est de 129,87 mg/g pour le la Chrysoïdine R et 270,27 mg/g pour la Rosaniline Base. Cette amélioration de la capacité d'adsorption peut être expliquée par le développement de la structure poreuse durant le processus d'activation des feuilles d'olivier par l'acide sulfurique 30% (m/m). Les adsorbants préparés (CAH₂SO₄ et CAKOH) se comparent favorablement vis-à-vis des feuilles d'olivier non traités (FONT), le charbon actif de Merck (CA-Merck) et d'autres adsorbants mentionnés dans le Tableau **V.10** à titre comparatif. Les capacités d'adsorption (q_e) des polluants organiques étudiés (Chysoidine R et Rosaniline Base) par les adsorbants préparés ont été classées selon l'ordre croissant suivant :

$$q_e (\text{FONT}) < q_e (\text{CA-Merck}) < q_e (\text{CAKOH30\%}) < q_e (\text{H}_2\text{SO}_4\text{-30\%})$$

Concernant le modèle de Freundlich (Figures : **V.29** et **V.30**), les valeurs de (R^2) (Tableau **V.9**) montrent aussi l'adaptation de ce modèle aux résultats obtenus. Ainsi, les valeurs de $1/n$ sont comprises entre 0 et 1 confirmant ainsi que les adsorbants étudiés ont une bonne affinité pour les polluants organiques étudiés et que leurs surfaces sont très hétérogènes [35] impliquant la présence de sites très énergiques où les molécules considérées ont été adsorbées.

Tableau V.10: Comparaison des capacités d'adsorption de divers adsorbants pour la Chrysoïdine R et la Rosaniline Base.

Adsorbants	Polluants	q_{max} (mg/g)	Reference
Sciure active (Sawdust activated)	Chysoïdine R	33,33	[40]
Cendres résiduelles (Bottom ash)	Chysoïdine R	18,08	[39]
IONPs	Chysoïdine R	59,10	[38]
CI	Chysoïdine R	110,90	[38]
IONPs-CI	Chysoïdine R	126,60	[38]
FONT	Chysoïdine R	97,09	Cette étude
CA-Merck	Chysoïdine R	129,87	Cette étude
CAH ₂ SO ₄ 30%	Chysoïdine R	158,73	Cette étude
Matériau de coquille de moule (CMS)	Rosaniline Base	141,65	[43]
Coquilles de pistaches crues (RPNS)	Rosaniline Base	118,20	[41]
Purée (<i>mash</i>) modifiée par HCl (HMM)	Rosaniline Base	58,48	[42]
Polyuréthane Iodo (Iodo-PUP)	Rosaniline Base	267,40	[44]
FONT	Rosaniline Base	147,06	Cette étude
CA-Merck	Rosaniline Base	270,27	Cette étude
CAH ₂ SO ₄ 30%	Rosaniline Base	357,14	Cette étude

V.9.7 Cinétique d'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R

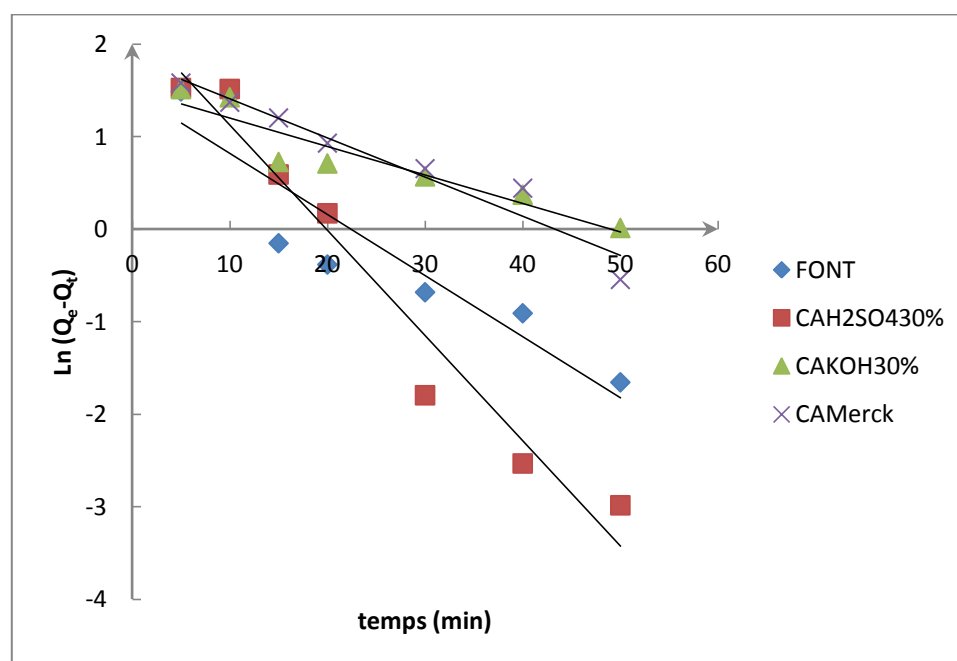


Figure V.31: Pseudo 1^{er} ordre de l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés

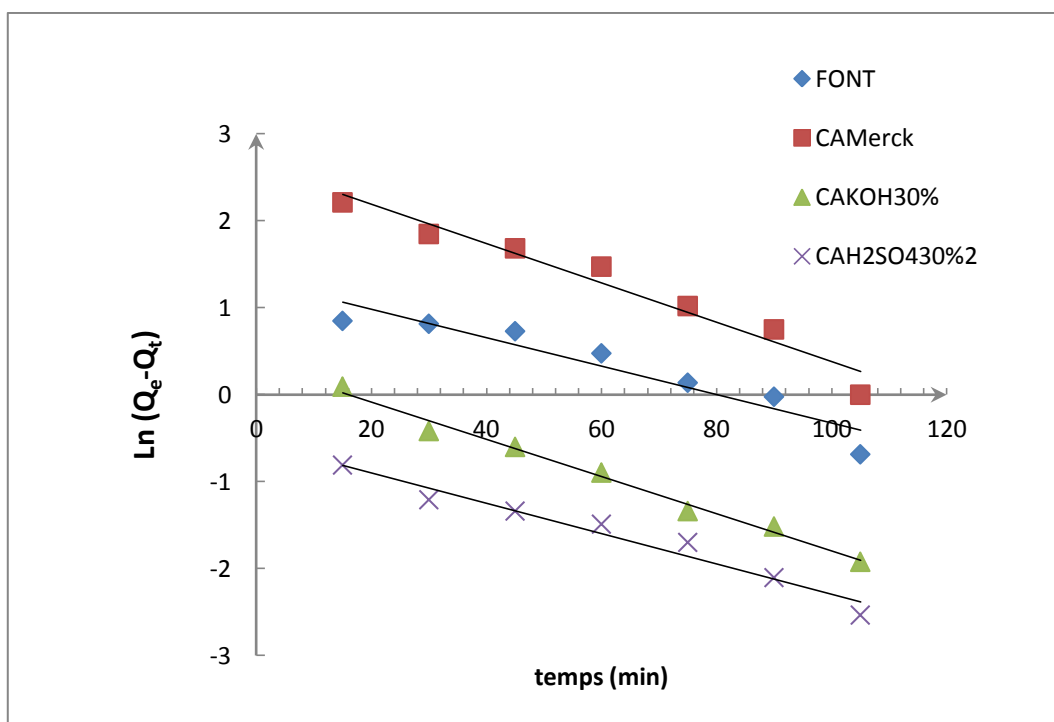


Figure V.32: Pseudo 1^{er} ordre de l'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés

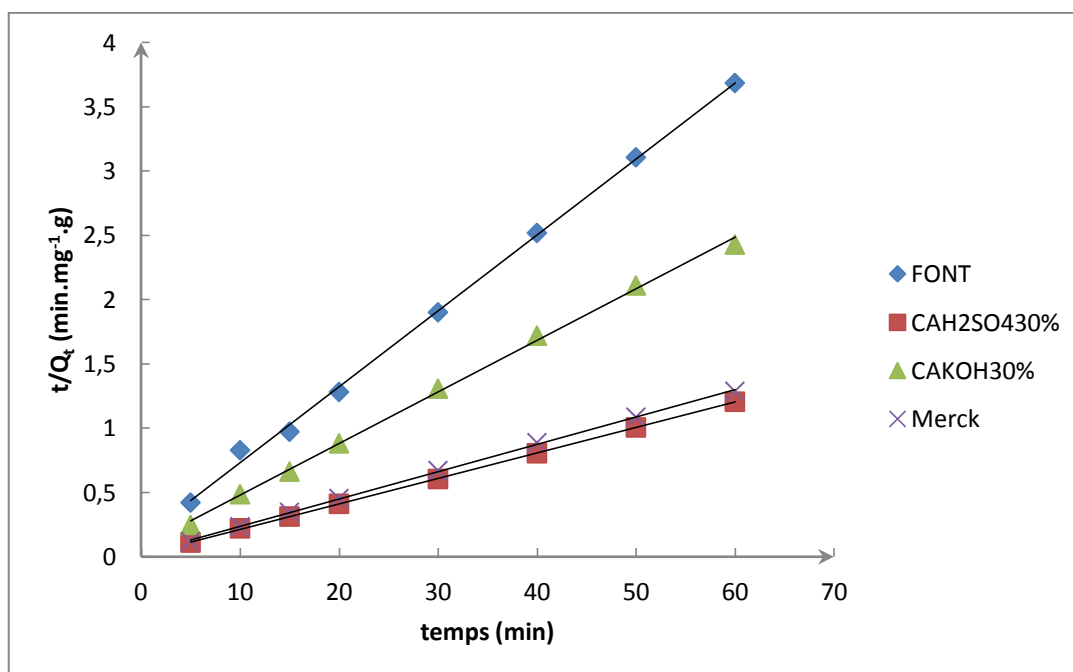


Figure V.33: Pseudo 2^{ème} ordre d'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés

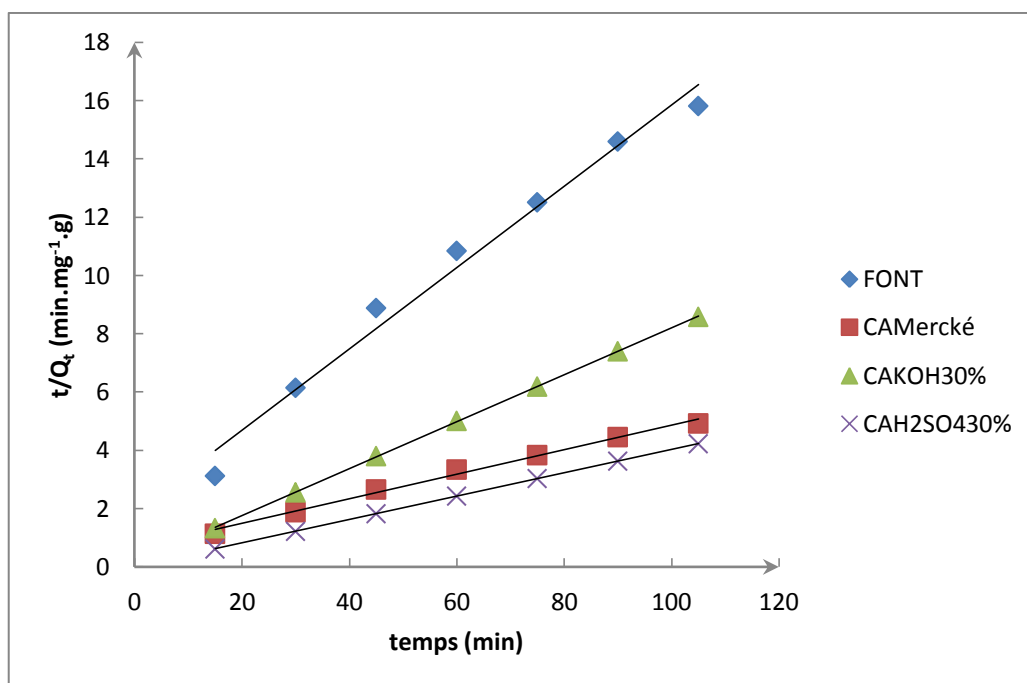


Figure V.34: Pseudo 2^{ème} ordre d'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés

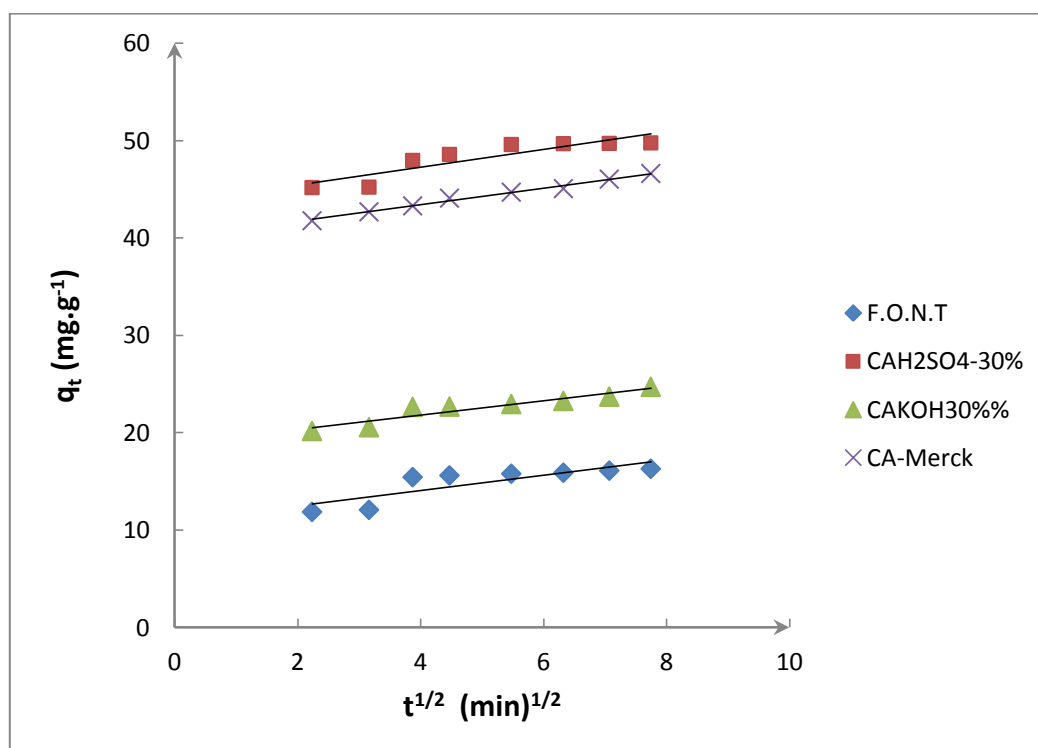


Figure V.35: Diffusion intra particule de l'adsorption de la Rosaniline Base par les adsorbants étudiés

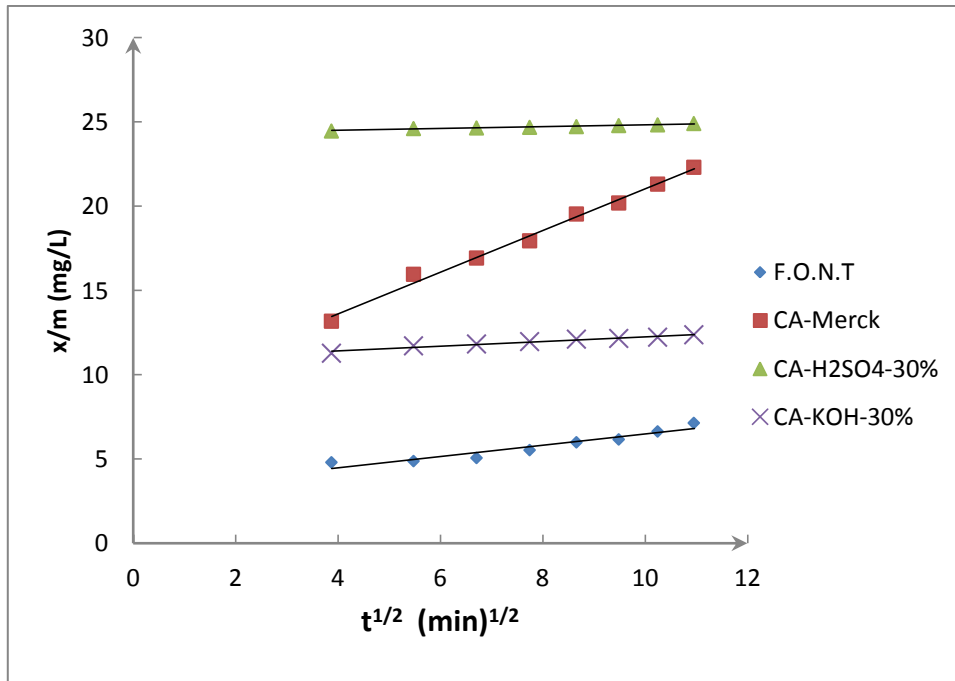


Figure V.36: Diffusion intra particule d'adsorption de la Chrysoïdine R par les adsorbants étudiés

Tableau V.11: Paramètres de l'étude cinétique de l'adsorption des deux polluants

Polluants	Adsorbants	Pseudo premier ordre				
		C_0 (mg/L)	$Q_{\mu(cal)}$ (mg/g)	Q_{exp} (mg/g)	k_1 (mn ⁻¹)	R^2
Rosaniline Base	FONT	100	4,39	16,285	0,066	0,8414
	CAH ₂ SO ₄ 30%	200	9,53	49,760	0,1135	0,9594
	CAKOH30%	200	3,16	24,707	0,0308	0,8731
	CAMerck	200	6,23	46,16	0,0423	0,9431
Chrysoïdine R	FONT	50	3,71	7,140	0,0164	0,8976
	CAH ₂ SO ₄ 30%	100	0,58	24,915	0,0174	0,9604
	CAKOH30%	50	1,41	12,378	0,0214	0,9889
	CAMerck	100	14,02	22,318	0,0226	0,9532
Pseudo second ordre						
		C_0 (mg/L)	$Q_{\mu(cal)}$ (mg/g)	Q_{exp} (mg/g)	K_2 (g/min.mg)	R^2
Rosaniline Base	FONT	100	16,920	16,285	0,025	0,9985
	CAH ₂ SO ₄ 30%	200	50,505	49,760	0,025	0,9999
	CAKOH30%	200	24,938	24,707	0,021	0,9984
	CAMerck	200	47,170	46,16	0,018	0,9995
Chrysoïdine R	FONT	50	7,163	7,140	0,010	0,9826
	CAH ₂ SO ₄ 30%	100	24,876	24,915	0,109	1
	CAKOH30%	50	12,407	12,378	0,043	0,9999
	CAMerck	100	23,753	22,318	0,003	0,9925
Diffusion intra particule						
		C_0 (mg/L)	Q_{exp} (mg/g)	C	k_{intr} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R^2
Rosaniline Bas	FONT	100	16,285	10,922	0,7835	0,6996
	CAH ₂ SO ₄ 30%	200	49,760	43,62	0,9093	0,8032
	CAKOH30%	200	24,707	18,85	0,7393	0,8843
	CAMerck	200	46,16	39,997	0,8489	0,9896
Chrysoïdine R	FONT	50	7,140	3,1217	0,3362	0,9163
	CAH ₂ SO ₄ 30%	100	24,915	24,268	0,0563	0,9723
	CAKOH30%	50	12,378	10,852	0,1404	0,9626
	CAMerck	100	22,318	8,6654	1,2365	0,9919

L'analyse des résultats obtenus (**Tableau V.11**) montre que pour le modèle de pseudo premier ordre, les coefficients de déterminations (R^2) sont faibles et les quantités fixées par un gramme d'adsorbant à l'équilibre ne correspondent pas à celles obtenues expérimentalement. Donc, l'adsorption de la Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R ne suivent pas convenablement une cinétique de pseudo premier ordre. Par contre, les coefficients de déterminations de modèle pseudo second ordre sont élevés ($R^2 > 0,99$) pour tous les adsorbants étudiés. En plus, les quantités adsorbées sont similaires à celles obtenues à l'équilibre. Donc, on peut conclure que ces systèmes suivent parfaitement le modèle pseudo second ordre.

Les paramètres K_{int} et C ont été déterminés à partir du modèle de diffusion intra-particule. On a constaté pour la majorité des systèmes étudiés ces derniers paramètres ont augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale. Cette augmentation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite.

Conclusion Générale

V.10 Conclusion générale

L'objectif de notre travail a été d'étudier l'élimination des polluants organiques (Rosaniline Base et de la Chrysoïdine R) à partir des eaux simulées usées par la technique d'adsorption sur des charbons actifs d'origines végétales élaborées dans notre laboratoire (Laboratoire de Structure Elaboration et Application des matériaux moléculaires (S.E.A.M.M)). La biomasse végétale choisie a été des feuilles d'olivier, matériau très répandu. Le critère de choix de cette matière revient à sa composition cellulosique. La biomasse a subi des modifications de surface par imprégnation dans des agents chimiques tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4 -30%) et l'hydroxyde de potassium (KOH-30%) suivi par des traitements thermiques à haute température à l'abri de l'air (pyrolyse à 500 °C). Cette opération avait pour but d'obtenir des charbons actifs à haute capacité d'adsorption. Avant leurs utilisations, les adsorbants obtenus ont été caractérisés par l'analyse FTIR et titrage de Boehm confirmant la présence des groupements fonctionnels chimiques (acides et basiques) à leurs surfaces. L'analyse (MEB/EDS) a montré que le traitement chimique a développé la structure poreuse des feuilles d'olivier. L'étude d'adsorption de polluants organiques (la Chrysoïdine R et la Rosaniline Base) a montré que ces polluants organiques ont été adsorbés efficacement par les charbons actifs préparés. La fixation de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base par les adsorbants élaborés a été de type de modèle de complexation de surface externe car, les énergies d'adsorption ont été inférieures à 40 kJ/mol. La modélisation des isothermes d'adsorption de deux polluants par les modèles de Langmuir et de Freundlich linéarisés montrent une bonne adaptation au modèle de Langmuir que celui de Freundlich. Les résultats expérimentaux de la cinétique ont révélés que l'adsorption de la Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base par les charbons actifs étudiés suit le modèle du pseudo second ordre. L'étude comparative d'adsorption de Chrysoïdine R et de la Rosaniline Base avec le charbon actif de Merck (CA-Merck) a révélé que le charbon actif issu de traitement des feuilles d'olivier par l'acide sulfurique 30% (CAH_2SO_4 -30%) présente une excellente capacité d'adsorption de 158,73 mg/g pour la Chrysoïdine R et 357,14 mg/g pour la Rosaniline Base. Donc, les charbons actifs préparés à partir de la biomasse végétale (feuilles d'olivier) peuvent être utilisés effectivement dans les stations des traitements des eaux usées.

Références bibliographiques

V.11 References bibliographiques

- [1] ASTM, Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, ASTM Annual Book, 4 (1999) D 4607–94, Section 15.33.
- [2] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, B.N. Bensemra, A. Hellal, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *J. Hazard. Mater. B* 119 (2005) 189–194.
- [3] A. Belayachi; B. Bestani; A. Bendraoua; N.Benderdouche; L. Duclaux.: The influence of surface functionalization of activated carbon on dyes and metal ion removal from aqueous media, *J. Desalination and Water Treatment*. (2015) 1–13.
- [4] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M.Belhakem, A. Addou, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresour.Technol.* 99 (2008) 8441–8444.
- [5] A. Ouldoumna, L. Reinert, N. Benderdouche, B.Bestani, L. Duclaux, Characterization and application of three novel biosorbents, *Eucalyptus globulus*, *Cynara cardunculus*, and *Prunus cerasifera*, to dye removal, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 3527–3538.
- [6] Karen J. Silgado, Greisly D. Marrugo, Juliana Puello; Adsorption of Chromium (VI) by Activated Carbon Produced from Oil Palm Endocarp, *chemical engineering transactions*. 37 (2014).
- [7] F. Raposo, M. A. De La Rubia and R. Borja, Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size, *Journal of Hazardous Materials*. 165 (2009) 291–299.
- [8] C. Kaewprasit, E. Hequet, N. Abidi, J. P. Gourlo, Application of Methylene Blue adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology, *J. Cotton Sci.* 2 (1998) 164-173.
- [9] S. Attouti Salima, B. Bestani, N. Benderdouche, L. Duclaux, Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents, *water research*. 47 (2 0 1 3) 3375-3388.
- [10] F. Nemchi, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem, L. Duclaux, Enhancement of Ni^{2+} removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algal species, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5 (3) (2017) 2337-2345
- [11] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* 40 (2) (2002) 145–149.

- [12] M. Khormaei, B. Nasernejed, M. Edrisi, T. Eslamzadeh, Copper bio sorption from aqueous solution by sour orange residue, *J.Hazard. Mater.* 149 (2007) 269–274.
- [13] Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Journal of Environmental Health Part B, Process Safety Environmental Protection.* 76 (B2) (1998) 183–191.
- [14] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakad, Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [15] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.* 34 (2000) 735–742.
- [16] W.J. Weber Jr, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng.* 89 (1963) 31–59.
- [17] K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue on neem, (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes Pigm.* 65 (2005) 51–59.
- [18] N. Douaraa, B. Bestani, N. Benderdouche, L. Duclauxb, Sawdust-based activated carbon ability in the removal of phenol-based organics from aqueous media, *Desalination and Water Treatment.* (2015) 1–17.
- [19] M. Fan, W. Marshall, D. Daugaard, R.C. Brown, Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover, *Biores. Technol.* 93 (2004) 103–107.
- [20] A. Reffasa, V. Bernardeta, B. Davida, L. Reinerta, M. Bencheikh Lehocineb, M. Dubois, N. Batissec, L. Duclauxa, Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation, Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 779–788.
- [21] W.J. Weber, A.M. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–59.
- [22] C. Namasivayam, K. Ranganathan, Waste Fe (III)/Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater, *Environ. Pollut.* 82 (1993) 255–261.
- [23] K.K. Panday, P. Gup, V.N. Singh, Copper (II) removal from aqueous solutions by fly-ash, *Water Res.* 7 (1985) 869–875.
- [24] M. Jamil R, M. Saima Q, I. Muhammad, Bhanger and Y. Muhammad, Khuhawar, Banana Peel: A Green and Economical Sorbent for Cr (III) Removal, *Pak, J. Anal. Environ. Chem.* 9 (1) (2008) 20 – 25.

- [25] Li. Xiaomin, T. Yanru, C. Xiuju, L. Dandan , L. Fang, S. Wenjing, Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 317 (2008) 512–521.
- [26] J. Zawadzki, Infrared spectroscopy in surface chemistry of ethylene, in: P.A. Throver (Ed.), *Marcel Dekker, New York, Chemistry and Physics of Carbon.* 21 (1989) 147–386.
- [27] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.
- [28] V. Vadivelan, K.V. Kumar, Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science.* 286 (2005) 90–100.
- [29] B. J. Alloway, The mobilisation of trace elements in soils, *Biogeochemistry of trace elements: Contaminated soils, 3rd.* R. Prost Ed. Paris: (1995) 133-145.
- [30] B. J. Alloway, *Heavy metals in soils*, London, Blackie Academic and Professional, (1995) 368.
- [31] L.M. Sun, F. Meunier, Adsorption, Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés. J 2730. (2003).
- [32] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1367.
- [33] T.W. Weber, & R.K. Chakravorti,. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. *Amer. Inst. Chem. J.* 20 (1974) 228.
- [34] H. Freundlich, Ueber die adsorption in Loesungen. *Z. Phys. Chem.* 57 (1907) 385–470.
- [35] U.M. Tamez, I.M. Akhtarul, M. Shaheen & M. Rukanuzzaman Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *J. Haz. Mater.* 164 (2009) 53–60.
- [35] H.P. Boehm, Chemical identification of surface groups, *Advances in Catalysis.* 16 (1966) 179- 274.
- [36] V.A. Garden, D.E. Weiss, J.B. Willis, A new interpretation of the acidic and basic structures in carbon (I). Lactone groups of the ordinary and fluorescence types in carbons. *Aust. J. Chem.* 10 (1957) 195-308.
- [37] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1UH7>. [Accès le 06 05 2015].
- [38] D.L. Han, P.A. Cao, M. Popa, H. Nguyen Xuan, Hybrid composite based on magnetite/chitosan for 2,4-d and chrysoïdine removal, Vietnam, *J. Sci. Technol.* 56 (2018) 184.

- [39] M. Matheswaran, T. Karunanithi, Adsorption of Chrysoïdine R by using fly ash in batch process, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 154–161.
- [40] M.W. Ashraf, N. Abulibdeh, A. Salam, Adsorption studies of textile dye (Chrysoïdine) from aqueous solutions using activated sawdust, *Int. J. Chem. Eng.* 2019 (2019) 1–8.
- [41] M. El-Azazy, A.S. El-Shafie, A. Ashraf, A.A. Issa, Eco-structured biosorptive removal of Basic Fuchsin using pistachio nutshells: a definitive screening design-based approach, *Appl. Sci.* 9 (2019) 4855.
- [42] SUN, Lian-Ming et MEUNIER, Francis, Adsorption, Aspects théoriques, *Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés*, J2730 (2) (2003) 1–16.
- [43] Z. Derikvand, S. Akbari, G. Kouchakzadeh, A. Azadbakht, A. Nemati, High performance removal of Azo and cationic dyes pollutants with Mn-aluminophosphate particles: kinetics, thermodynamics, and adsorption equilibrium studies, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 93 (2019) 2604–2612.
- [44] M. El Haddad, Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *J. Taibah Univ. Sci.*, 10 (2016) 664–674.

ANNEXES

Tableau V.12 : Valeurs de l'indice d'iode pour les adsorbants étudiés.

Adsorbants	Masse de charbon (g)	V'(mL)	R	D	Indice d'iode
FONT	1,0	33,9	0,01695	0,92	320,46
CAH ₂ SO ₄ 30%	0,3	33,00	0,0165	0,92	1150,07
CAKOH30%	0,3	38,3	0,01915	0,90	679,04
CA-Merck	1,0	16,5	0,00825	1,03	862,36

Tableau V.13 : Dosage de Boehm pour les FONT.

Groupements fonctionnels	méq g/g	éq g/g	mol/g	mmol/g
carboxyliques+phénoliques+lactoniques	8,03	0,0080	0,00803	8,03
carboxyliques+lactoniques	7,17	0,0072	0,00717	7,17
Acides carboxyliques)	6,93	0,0069	0,00693	6,93
groupements basiques de la surface	6,80	0,0068	0,00680	6,80
lactoniques	0,23	0,0002	0,00023	0,23
phénoliques	0,87	0,0009	0,00087	0,87

Tableau V.14 : Dosage de Boehm pour CAH₂SO₄30%.

Groupements fonctionnels	méq g/g	éq g/g	mol/g	mmol/g
carboxyliques+phénoliques+lactoniques	22,20	0,0222	0,02220	22,20
carboxyliques+lactoniques	20,15	0,0202	0,02015	20,15
Acides carboxyliques)	20,10	0,0201	0,02010	20,10
groupements basiques de la surface	21,80	0,0218	0,02180	21,80
lactoniques	0,05	0,0001	0,00005	0,05
phénoliques	2,05	0,0021	0,00205	2,05

Tableau V.15 : Dosage de Boehm pour CAKOH30%.

Groupements fonctionnels	méq g/g	éq g/g	mol/g	mmol/g
carboxyliques+phénoliques+lactoniques	20,70	0,0207	0,02070	20,70
carboxyliques+lactoniques	20,20	0,0202	0,02020	20,20
Acides carboxyliques)	20,05	0,0201	0,02005	20,05
groupements basiques de la surface	20,20	0,0202	0,02020	20,20
lactoniques	0,15	0,0002	0,00015	0,15
phénoliques	0,50	0,0005	0,00050	0,50

Tableau V.16 : Dosage de Boehm pour le Charbon actif commercial de Merck

Groupements fonctionnels	méq g/g	éq g/g	mol/g	mmol/g
carboxyliques+phénoliques+lactoniques	7,33	0,0073	0,00733	7,33
carboxyliques+lactoniques	6,77	0,0068	0,00677	6,77
Acides carboxyliques)	6,73	0,0067	0,00673	6,73
groupements basiques de la surface	6,8	0,0068	0,0068	6,8
lactoniques	0,03	0,00	0,00003	0,03
phénoliques	0,57	0,0006	0,00057	0,57

Tableau V.17 : Détermination du pH_{zpc} des FONT

FONT	$pH_{initial}$	2	4,03	6	6,9	7,9	10	11,85
	pH_{final}	1,97	5,4	6,06	5,87	5,96	6,81	11,97

Tableau V.18 : Valeurs des pH_{zpc} pour les adsorbants étudiés

CA Merck	ph_i	1,93	3	4	5	5,95	7	8	9	10,11	11	12,01
	ph_f	2,12	3,06	4,23	6,31	6,56	6,64	6,64	6,92	7,19	8,31	12,03
CAH2SO430%	ph_i	2,01	3,03	4,02	5,1	6	7	8	9	10,04	11	11,55
	ph_f	2,02	3,16	4,62	5,06	4,94	5,31	5,55	5,43	6,61	8,51	11,5
CAKOH30%	ph_i	1,97	2,99	4,01	5,01	6,07	7,02	8	9,01	10,03	11,01	11,46
	ph_f	2,01	3,12	4,5	4,96	5,09	5,8	7,3	7,26	7,66	10,15	11,48

Tableau V.19 : Effet du temps pour l'adsorption de la Rosaniline base par FONT ($m=0,1g$; $C_0 = 100 \text{ mg/L}$)

Echantillon N°	1	2	3	4	5	6	7	8
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
Temps(min)	30	60	90	120	180	240	300	360
$C_{éq}$ (mg/L)	4,971	4,288	4,134	4,134	4,288	4,394	4,058	4,335
Taux d'élimination (%)	95,028	95,711	95,866	95,865	95,711	95,606	95,942	95,664

Tableau V.20 : Effet du temps sur l'adsorption de la Rosaniline Base par CAH_2SO_4 -30%,
($C_0=100$ mg/L).

Echantillon №	1	2	3	4	5	6	7	8
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
Temps (min)	30	60	90	120	180	240	300	360
C_{eq} (mg/L)	0,875	0,346	0,356	0,413	0,308	0,490	0,365	0,337
Taux d'élimination (%)	99,13	99,65	99,64	99,59	99,69	99,51	99,63	99,66

Tableau V.21 : Effet du temps pour l'adsorption de la Rosaniline Base par le CA-MERCK
($m=0,1$ g ; $C_0=100$ mg/L).

temps(min)	30	60	90	120	180	240	300	360
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
C_{eq} (mg/L)	1,802	1,163	1,306	1,363	1,172	1,249	1,430	1,611
Taux d'élimination(%)	98,198	98,837	98,694	98,637	98,827	98,751	98,570	98,389

Tableau V.22 : Effet du temps pour l'adsorption de la Rosaniline Base par CAKOH 30%,
($C_0=100$ mg/L).

Echantillon №	1	2	3	4	5	6	7
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100
Temps(min)	30	60	90	120	180	240	300
C_{eq} (mg/L)	2,336	1,745	1,773	1,802	1,611	1,735	1,621

Tableau V.23 : Effet du temps d'équilibre pour la biosorption de la Chrysoïdine R par CA-Merck ($C_1=100$ mg/L). $\lambda_{\text{max}}=450$; $k=0,0441$; $t_{\text{eq}}=120$ min

Echantillon №	1	2	3	4	5	6	7	8
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
Temps(min)	30	60	90	120	180	240	300	360
C_{eq} (mg/L)	6,531	4,785	3,560	3,129	2,744	2,766	2,698	2,744
Taux d'élimination (%)	93,47	95,22	96,44	96,87	97,26	97,23	97,30	97,26

Tableau V.24 Effet du temps d'équilibre pour l'adsorption de la Chrysoïdine R par CAKOH30% ($m=0,1\text{g}$; $C_0=100\text{mg/L}$).

temps(min)	30	60	90	120	180	240	300	360
C_o (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
C_{eq} (mg/L)	13,409	10,6811	8,7045	9,295	9,682	8,863	10,681	11,591
Taux d'élimination(%)	86,591	89,3181	91,295	90,704	90,318	91,136	89,318	88,409

Tableau V.25 : Effet du temps sur l'adsorption de la Chrysoïdine R par FONT ($C_0=100\text{mg/L}$)

Echantillon N°	1	2	3	4	5	6	7	8
C_o (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
Temps (min)	30	60	90	120	180	240	300	360
C_{eq} (mg/L)	34,467	26,961	24,943	25,623	25,623	26,077	24,263	24,036
Taux d'élimination (%)	65,533	73,038	75,0567	74,376	74,376	73,923	75,737	75,963

Tableau V.26 : Effet du temps sur l'adsorption de la Chrysoïdine R par le CAH_2SO_4 30% ($C_0=100\text{mg/L}$)

Echantillon N°	1	2	3	4	5	6	7	8
C_o (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
Temps(min)	30	60	90	120	180	240	300	360
C_{eq} (mg/L)	1,088	0,703	0,612	0,499	0,703	0,499	0,363	0,658
Taux d'élimination (%)	98,91	99,30	99,39	99,50	99,30	99,50	99,64	99,34

Tableau V.27 : Effet de la dose pour l'adsorption de la Rosaniline Base CAKOH30% ($C_0=100\text{mg/L}$, $t=60\text{min}$).

Masse de l'adsorbant(g)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
Masse de l'adsorbant(g/L))	2	4	6	8	12	16	20
C_o (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100
C_{eq} (mg/L)	6,260	5,231	5,250	5,221	5,192	4,817	4,808
Taux d'élimination(%)	93,740	94,769	94,750	94,779	94,808	95,183	95,192
Q_t (mg/g)	46,870	23,692	15,792	11,847	7,901	5,949	4,760

Tableau V.28 : Effet de la dose sur pour l'adsorption du Chrysoïdine R par la FONT ($C_0 = 50$ mg/L, $t = 2h$).

Masse de l'adsorbant(g)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
Masse de l'adsorbant (g/L)	2	4	6	8	12	16	20
C_0 (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50
C_{eq} (mg/L)	4,114	3,841	3,250	3,295	3,386	3,295	3,341
Taux d'élimination(%)	91,773	92,318	93,500	93,409	93,227	93,409	93,318
Q_t (mg/g)	22,943	11,540	7,792	5,838	3,884	2,919	2,333

Tableau V.29 : Effet de la dose pour l'adsorption du Rosaniline par FONT ($C_0 = 100$ mg/L).

Masse de l'adsorbant (g)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
dose adsorbant/adsorbat (g/L)	2	4	6	8	12	20
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100
C_{eq} (mg/L)	14,423	13,462	11,731	11,827	11,827	11,346
Taux d'élimination(%)	85,577	86,538	88,269	88,173	88,173	88,654
Q (mg/g)	42,788	21,635	14,712	11,022	7,348	4,433

Tableau V.30 : Effet de la dose sur l'adsorption de la Chrysoïdine R par CAMERCK ($C_0 = 100$ mg/L)

Masse de l'adsorbant (g)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
dose adsorbant/adsorbat (g/L)	2	4	6	8	12	16	20
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100
C_{eq} (mg/L)	1,361	0,760	0,625	0,712	0,933	0,885	0,865
Taux d'élimination(%)	98,639	99,240	99,375	99,288	99,067	99,115	99,135
Q (mg/g)	49,320	24,810	16,563	12,411	8,256	6,195	4,957

Tableau V.31 : Effet de la dose sur l'adsorption de la Rosaniline Base par CA-Merck ($C_0 = 200$ mg/L)

Masse de l'adsorbant (g)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
dose adsorbant/adsorbat (g/L)	2	4	6	8	12	20
C_0 (mg/L)	200	200	200	200	200	200
C_{eq} (mg/L)	1,240	0,837	1,135	1,058	0,869	0,824
Taux d'élimination(%)	99,380	99,582	99,433	99,471	99,565	99,588
Q (mg/g)	99,380	49,791	33,144	24,868	16,594	9,959

Tableau V.32 : Effet de la dose sur l'adsorption de la Chrysoïdine R par CAKOH30% ($C_0 = 50$ mg/L)

Masse de l'adsorbant (g)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
dose adsorbant/adsorbat (g/L)	2	4	6	8	12	16	20
C_0 (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50
C_{eq} (mg/L)	1,202	1,111	1,134	1,202	1,156	1,043	1,066
Taux d'élimination(%)	97,596	97,778	97,732	97,596	97,687	97,914	97,868
Q(mg/g)	24,399	12,222	8,144	6,100	4,070	3,060	2,447

Tableau V.33 : Effet de la dose sur l'adsorption de la Rosaniline Base par le CAH₂SO₄30% ($C_0 = 200$ mg/L)

masse de l'adsorbant(g)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
masse de l'adsorbant(g/L))	2	4	6	8	12	16	20
C_0 (mg/L)	200	200	200	200	200	200	200
C_{eq} (mg/L)	0,375	0,144	0,163	0,183	0,144	0,183	0,077
Taux d'élimination (%)	99,813	99,928	99,918	99,909	99,928	99,909	99,962
Q (mg/g)	99,812	49,964	33,306	24,977	16,654	12,488	9,996

Tableau V.34 : Effet de la dose sur l'adsorption de la Chrysoïdine R par CAH₂SO₄30% ($C_0 = 200$ mg/L)

masse de l'adsorbant(g)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
masse de l'adsorbant (g/L))	2	4	6	8	12	16	20
C_0 (mg/L)	200	200	200	200	200	200	200
C_{eq} (mg/L)	0,658	0,544	0,590	0,544	0,363	0,295	0,227
Taux d'élimination (%)	99,671	99,728	99,705	99,728	99,819	99,853	99,887
Q (mg/g)	99,6712	49,864	33,2351	24,93197	16,6364	12,4816	9,98866

Tableau V.35 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la Chryosidine R par CAKOH30% ;
($\lambda_{\max}=450$; $k=0,0441$; Dose =4 g/L ; $t_{\text{eq}}=120$ min ; $\text{pH}=6,04$; $V=600$ tr/min).

T(°C)	25	30	40
T(K)	298,15	303,15	313,15
T^{-1} (K ⁻¹)	3,35E-03	3,30E-03	3,19E-03
T^{-1} (K ⁻¹) *10 ⁻³	3,4	3,3	3,2
C _o (mg/L)	100	100	100
C _{eq} (mg/L)	3,70	4,74	5,17
Taux d'élimination(%)	96,304	95,261	94,830
K _d	4,343	3,350	3,057
Ln(K _d)	1,468	1,209	1,117
ΔS (kJ/mole)	-0,044	-0,044	-0,044
ΔH (kJ/mole)	-16,723	-16,723	-16,723
ΔG (kJ/mole)	-3,640	-3,047	-2,909

Tableau V.36 : Effet de la température sur l'adsorption de la Chryosidine R par la FONT ($t_{\text{eq}} = 120$ min ; $V=600$ tr/min); $\text{pH}= 6,04$; dose=0,15g)

T(°C)	25	30	40
T(K)	298,15	303,15	313,15
T^{-1} (K ⁻¹)	3,35E-03	3,30E-03	3,19E-03
T^{-1} (K ⁻¹) *10 ⁻³	3,4	3,3	3,2
C _o (mg/L)	100	100	100
C _{eq} (mg/L)	7,14	8,70	12,11
Taux d'élimination(%)	92,864	91,295	87,886
K _d (L/g)	3,253	2,622	1,814
Ln(K _d)	1,180	0,964	0,595
ΔS (kJ/mol)	-0,091	-0,091	-0,091
ΔH (kJ/mol)	-30,082	-30,082	-30,082
ΔG (kJ/mol)	-2,924	-2,430	-1,550

Tableau V.37 : Effet de la Température sur l'adsorption de la Chysoidine R par le CA-Merck ;
($k=0,0441$; Dose =4g/L; $t_{eq}=2h$; $V=600tr/min$) ; $pH=6,04$).

T(°C)	25	30	40
T(K)	298,15	303,15	313,15
$T^{-1} (K^{-1})$	3,35E-03	3,30E-03	3,19E-03
$T^{-1} (K^{-1}) *10^{-3}$	3,4	3,3	3,2
C_o (mg/L)	100	100	100
FD	1	1	1
C_{eq} (mg/L)	1,25	1,72	2,13
Taux d'élimination(%)	98,753	98,277	97,868
K_d (L/g)	19,795	14,257	11,479
$Ln(K_d)$	2,985	2,657	2,440
ΔS (kJ/mol)	-0,065	-0,065	-0,065
ΔH (kJ/mol)	-26,739	-26,739	-26,739
ΔG (kJ/mol)	-7,400	-6,697	-6,354

Tableau V.38 : Effet du pH de solution sur l'adsorption de la Chysoidine R par le
 $CAH_2SO_430\%$;($C_o = 200$ mg/L).

T(°C)	25	30	40
T(K)	298,15	303,15	313,15
$T^{-1} (K^{-1})$	3,35E-03	3,30E-03	3,19E-03
$T^{-1} (K^{-1}) *10^{-3}$	3,4	3,3	3,2
C_o (mg/L)	200	200	200
C_{eq} (mg/L)	0,30	0,39	0,50
Taux d'élimination(%)	99,852	99,807	99,750
K_d (L/g)	168,981	129,162	99,750
$Ln(K_d)$	5,130	4,861	4,603
ΔS (kJ/mol)	-0,046	-0,046	-0,046
ΔH (kJ/mol)	-26,370	-26,370	-26,370
ΔG (kJ/mol)	-12,716	-12,252	-11,983

Tableau V.39 : Effet de la Température sur l'adsorption de la ROSANILINE Base par la FONT ($k=0,1049$; $A=k \cdot C$; Temps éq=60 min ; Dose =6 g/L; pHn=7,08).

T(°C)	25	30	40
T(K)	298,15	303,15	313,15
$T^{-1} (K^{-1})$	3,35E-03	3,30E-03	3,19E-03
$T^{-1} (K^{-1}) * 10^{-3}$	3,4	3,3	3,2
C_o (mg/L)	100	100	100
C_{eq} (mg/L)	2,19	2,52	2,80
Taux d'élimination(%)	97,808	97,481	97,202
K_d (L/g)	7,436	6,449	5,790
$\ln(K_d)$	2,006	1,864	1,756
ΔS (kJ/mol)	-0,025	-0,025	-0,025
ΔH (kJ/mol)	-12,362	-12,362	-12,362
ΔG (kJ/mol)	-4,973	-4,698	-4,572

Tableau V.40 : Effet de Température sur l'adsorption de la Rosaniline Base par CAKOH30%; ($k=0,104$; $V=600$ tr/min;pHn=7,08 ; téq = 60 min ,Dose= 4g/L)

T(°C)	25	30	40
T(K)	298,15	303,15	313,15
$T^{-1} (K^{-1})$	3,35E-03	3,30E-03	3,19E-03
$T^{-1} (K^{-1}) * 10^{-3}$	3,4	3,3	3,2
C_o (mg/L)	100	100	100
C_{eq} (mg/L)	1,16	2,01	2,93
Taux d'élimination(%)	98,837	97,989	97,073
K_d (L/g)	21,246	12,179	8,292
$\ln(K_d)$	3,056	2,500	2,115
ΔS (kJ/mol)	-0,131	-0,131	-0,131
ΔH (kJ/mol)	-46,268	-46,268	-46,268
ΔG (kJ/mol)	-7,576	-6,300	-5,507

Tableau V.41 : Effet de la Température sur l'adsorption de de la Rosaniline Base par le CA-Merck ; $K= 0,1049$; Dose = 4g ; $t_{eq} = 60$ min ; $V=600$ tr/min) ; $phn=7,08$.

T(°C)	25	30	40
T(K)	298,15	303,15	313,15
T^{-1} (K ⁻¹)	3,35E-03	3,30E-03	3,19E-03
T^{-1} (K ⁻¹) *10 ⁻³	3,4	3,3	3,2
C _o (mg/L)	200	200	200
C _{eq} (mg/L)	1,29	2,12	2,77
Taux d'élimination(%)	99,357	98,942	98,613
K _d (L/g)	38,602	23,376	17,774
Ln(K _d)	3,653	3,152	2,878
ΔS(kJ/mol)	-0,097	-0,097	-0,097
ΔH(kJ/mol)	-37,695	-37,695	-37,695
ΔG(kJ/mol)	-9,056	-7,944	-7,492

Tableau V.42 : Effet de la Température sur l'adsorption de la Rosaniline par le CAH₂SO₄30% ; (C_o =200 mg/L, t= 60 min)

T(°C)	25	30	40
T(K)	298,15	303,15	313,15
T^{-1} (K ⁻¹)	3,35E-03	3,30E-03	3,19E-03
T^{-1} (K ⁻¹) *10 ⁻³	3,4	3,3	3,2
C _o (mg/L)	200	200	200
C _{eq} (mg/L)	0,09	0,12	0,40
Taux d'élimination(%)	99,957	99,938	99,800
K _d (L/g)	582,528	403,212	124,631
Ln(K _d)	6,367	5,999	4,825
ΔS(kJ/mol)	-0,220	-0,220	-0,220
ΔH(kJ/mol)	-81,495	-81,495	-81,495
ΔG(kJ/mol)	-15,784	-15,121	-12,563

Tableau V.43: Courbes de sorption de la Chysoidine R en fonction du pH/ FONT ; force ionique NaCl:I=0,1N ;T°=25 C° ;

λ_{\max} = 450 nm ;;Vr= 600 tr/m ;Vsolution=25 mL ;m=0,15g.

pH	2,05	2,56	3,02	3,55	4,5	4,48	5,08	5,51	6,15	7,05	8,02	8,97	9,49	10	10,53	11,05
C _o (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
masse (g)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
C _{eq} (mg/L)	9,02	7,26	6,26	5,53	4,97	4,94	4,69	5,03	4,78	4,65	4,56	4,24	3,90	3,92	3,95	3,88
Taux d'elimination %	81,95	85,49	87,48	88,93	90,07	90,11	90,61	89,93	90,43	90,70	90,88	91,52	92,20	92,15	92,11	92,24

Tableau V.44: Courbes de sorption de la Chysoidine R par le CAH₂SO430% en fonction du pH ;force ionique NaCl:

I=0,1N ; T°=25 C° ; λ_{\max} = 450 nm ;;Vr= 600 tr/m; Vsolution=25 mL;k=0,0441 ;A=k*C ;t=120 min; m=0,1g.

pH	2	2,51	3	3,51	4,03	4,49	5	5,5	6,13	7	8	9,02	9,51	10,01	10,5	11,01
C _o (mg/L)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
m (g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C _{eq} (mg/L)	0,41	0,59	0,39	1,07	0,82	0,36	0,20	0,84	1,16	0,45	1,16	0,70	0,39	1,04	0,45	0,32
Taux d'elimination %)	99,80	99,71	99,81	99,47	99,59	99,82	99,90	99,58	99,42	99,77	99,42	99,65	99,81	99,48	99,77	99,84

Tableau V.45 : Courbe d'Adsorption en fonction du pH de Chrysoïdine R par le CAMerck ; 25 mL de Chrysoïdine ($C_0= 100$ mg/L) , force ionique 0,1N (NaCl) + 0,1 g CAMERCK ; Vitesse d'agitation 600 tr/min ; temps de contacte 120 min; centrifugation - filtration- lecture de l'absorbance pour déterminer la concentration ; $\lambda_{max}= 450$ nm; $k=0,0441$.

C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Masse (g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
pH	2,51	2,98	3,5	4,01	4,5	5,01	5,49	6	7,04	8	9,04	9,48	10,02	10,49	11
C_{eq} (mg/L)	12,063	9,002	4,898	3,583	2,993	1,020	0,726	0,930	0,181	0,159	1,202	1,088	0,975	0,703	0,113
Taux d'élimination (%)	87,937	90,998	95,102	96,417	97,007	98,980	99,274	99,070	99,819	99,841	98,798	98,912	99,025	99,297	99,887

Tableau V.46 : Courbe de sorption de la Chrysoïdine R par le CAKOH30% $\lambda_{max}=450$; $k=0,0441$;Temps $t_{eq}= 120$ min ;25 mL de solution ($C_0= 50$ mg/L) de force ionique 0,1N (NaCl) + $m=0,1$ g de CAKOH30% ;Vitesse d'agitation 600 tr/min ;temps de contacte 120 min; centrifugation - filtration- lecture de l'absorbance pour déterminer la concentration.

PH	2,01	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	7	8	9	9,5	10	10,5	11
C_0 (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
masse (g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C_{eq} (mg/L)	10,43	8,62	6,58	5,22	4,08	3,24	2,38	1,77	1,47	1,75	1,95	2,02	1,81	1,75	1,45	1,84
Taux d'elimination (%)	79,14	82,77	86,85	89,57	91,84	93,51	95,24	96,46	97,05	96,51	96,10	95,96	96,37	96,51	97,10	96,33
x/m (mg/g)	9,89	10,35	10,86	11,20	11,48	11,69	11,90	12,06	12,13	12,06	12,01	12,00	12,05	12,06	12,14	12,04

Tableau V.47 : Courbes de sorption de Rosaniline Base par CAKOH30% en fonction du pH ; force ionique NaCl: =0,1N; T°=25 C° ;
Vr= 600 tr/m ;V_{solution}=25 mL :k=0,104 ;t=60 min ; m = 0,1 g.

pH	2,50	3,00	3,51	4,01	4,51	5,03	6,00	7,02	7,49	7,99	8,53	9,01	9,49	10,00	10,50	10,99
C _o (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
masse (g)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15	0,15	0,15
C _{eq} (mg/L)	36,442	33,846	28,173	21,538	18,558	16,154	8,894	7,404	7,192	5,577	5,702	4,269	4,433	3,077	2,471	1,442
Taux d'élimination (%)	63,558	66,154	71,827	78,462	81,442	83,846	91,106	92,596	92,808	94,423	94,298	95,731	95,567	96,923	97,529	98,558
x/m (mg/g)	15,889	16,538	17,957	19,615	20,361	20,962	22,776	23,149	23,202	23,606	23,575	23,933	23,892	32,308	32,510	32,853

Tableau V.48: Courbes de sorption de Rosaniline Base par le charbon actif CAH₂S0430% en fonction du pH (force ionique Nacl: I=0,1N ;T°=25 °C; Vr= 600 tr/min, V_{solution}=25mL, (Nacl:0,1N),k=0,1049 ;A=k*C; t=60 min ; m = 0,1g).

pH	1,97	2,50	3,00	3,53	4,00	4,51	5,00	5,50	6,00	7,00	8,00	9,01	9,50	10,00	10,51	11,03
C _o (mg/L)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
masse d'adsorbant (g)	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
C _{eq} (mg/L)	0,143	0,724	0,582	0,715	0,543	0,143	0,667	0,343	0,458	0,095	0,248	0,229	0,276	0,172	0,229	0,419
Taux d'elimination (%)	99,929	99,638	99,709	99,643	99,728	99,929	99,666	99,828	99,771	99,952	99,876	99,886	99,862	99,914	99,886	99,790
x/m (mg/g)	49,964	49,819	49,855	49,821	49,864	49,964	49,833	49,914	49,886	49,976	49,938	49,943	49,931	49,957	49,943	49,895

Tableau V.49 : Effet du pH sur l'adsorption de la Rosaniline Base par FONT

$V_{\text{solution}}=25$ mL de rosanilline ($C_0= 200$ mg/L) de force ionique 0,1N (NaCl) + 0,15 g FONT ;Vitesse d'agitation 600 tr/min ;temps de contacte 60 min;; $K= 0,1049$.

C_o (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Masse de $CAH_2SO_4-30\%$	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
PH	2	2,5	3	3,5	4,04	4,5	5	5,53	6,07	7	8,04	9,02	9,5	10	10,5	11
C_{eq} (mg/L)	51,382	49,571	47,664	45,281	43,136	40,753	38,847	34,080	29,552	19,304	15,968	14,776	13,823	11,201	8,961	8,651
Taux d'élimination (%)	48,618	50,429	52,336	54,719	56,864	59,247	61,153	65,920	70,448	80,696	84,032	85,224	86,177	88,799	91,039	91,349

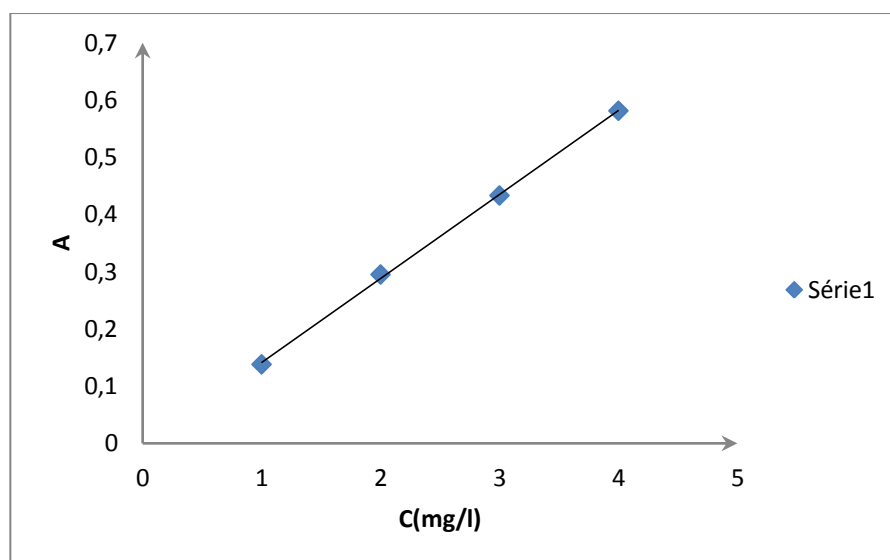
Tableau V.50 : Adsorption de la Rosaniline Base par le CA-Merck ; $\lambda_{\text{max}}=542$; $k=0,1049$; $V_{\text{solution}} =25$ mL de rosanilline

($C_0= 200$ mg/L) de force ionique 0,1N (NaCl) $m=0,1$ g;Vitesse d'agitation 600 tr/min ;temps de contacte 60 min;; $K= 0,1049$.

Ph	2	2,52	3	3,5	4	4,52	5	5,5	6	7	8	9	9,5	10	10,51	11,07
C_o (mg/L)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
C_{eq} (mg/L)	35,367	29,171	25,548	22,974	20,782	18,589	17,159	15,062	12,965	10,010	7,054	4,099	3,337	2,116	1,783	0,391
T%	82,316	85,415	87,226	88,513	89,609	90,705	91,420	92,469	93,518	94,995	96,473	97,950	98,332	98,942	99,109	99,805

Tableau V.51 : Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène à $\lambda=665$ nm.

C(mg/L)	1	2	3	4
Absorbance	0,138	0,295	0,433	0,581

**Figure V.37** : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène à $\lambda=665$ nm.**Tableau V.52** : Indice de Bleu du Méthylène; $\lambda=665$ nm; $K=0,145$; $m=0,1$ g.

Type de charbon	FONT	CAH ₂ SO430%	CAKOH30%	CAMerck
C _{éq} (mg/L)	846,896552	891,034483	875,862069	456,551724
C ₀ (mg/L)	1200	1200	1200	1200
Indice BM (mg/g)	88,37	77,16	81,03	185,17

Tableau V.53 : Surface accessible au bleu de méthylène par les feuilles d'olivier non traitées

C_{BM} (mg/L)	15	30	45	60	90	240	420	600	840	1020	1200
C_{eq} (mg/L)	0,1793103	0,7172414	2,0551724	2,3172414	5,8137931	30	90	282,75862	496,55172	687,93103	846,55172
x/m (mg/g)	3,7051724	7,3206897	10,736207	14,42069	21,046552	52,5	82,5	79,310345	85,862069	83,017241	88,362
$C_{eq}/(X/m)$ g/L	0,0483946	0,0979746	0,1914244	0,1606887	0,2762349	0,5714286	1,0909091	3,5652174	5,7831325	8,2866044	9,5804878
$\ln(C_{eq})$	-1,7186372	-0,3323428	0,7203597	0,8403774	1,7602332	3,4011974	4,4998097	5,6445936	6,2076877	6,5336886	6,7411713
$\ln(X/m)$	1,3097298	1,9907045	2,3736219	2,668664	3,0467367	3,9608132	4,4127983	4,3733686	4,4527422	4,4190483	4,4814428

Tableau V.54 : Surface accessible au bleu de méthylène par le Charbon actif CAKOH30%.

C_{BM} (mg/L)	15	30	45	60	90	240	420	600	840	1020	1200
C_{eq} BM (mg/L)	0,069	0,090	0,076	11,034	20,000	41,379	170,345	332,414	546,552	703,448	875,862
x/m (mg/g)	3,733	7,478	11,231	12,241	17,500	49,655	62,414	66,897	73,362	79,138	81,034
$C_{eq}/(X/m)$ g/L	0,018	0,012	0,007	0,901	1,143	0,833	2,729	4,969	7,450	8,889	10,809
$\ln(C_{eq})$	-2,674	-2,412	-2,579	2,401	2,996	3,723	5,138	5,806	6,304	6,556	6,775
$\ln(X/m)$	-3,991	-4,424	-4,998	-0,104	0,134	-0,182	1,004	1,603	2,008	2,185	2,380

Tableau V.55 : Surface accessible au bleu de méthylène par le Charbon actif CAH₂SO₄30%.

C BM (mg/L)	15,000	30,000	45,000	60,000	90,000	240,000	420,000	600,000	840,000	1020,000	1200,000
C _{eq} (mg/L)	0,172	0,090	0,076	0,166	6,269	64,828	184,138	338,621	557,931	724,138	891,379
x/m (mg/g)	3,707	7,478	11,231	14,959	20,933	43,793	58,966	65,345	70,517	73,966	77,155
C _{éq} /(X/m) g/L	0,047	0,012	0,007	0,011	0,299	1,480	3,123	5,182	7,912	9,790	11,553
Ln(C _{éq})	-1,758	-2,412	-2,579	-1,799	1,836	4,172	5,216	5,825	6,324	6,585	6,793
Ln(X/m)	-3,068	-4,424	-4,998	-4,504	-1,206	0,392	1,139	1,645	2,068	2,281	2,447

Tableau V.56: Surface accessible au bleu de méthylène par le Charbon actif de Merck.

C _{BM} (mg/L)	15	30	45	60	90	240	420	600	840	1020	1200
C _{eq} (mg/L)	0,172	0,090	0,076	0,090	0,069	0,055	0,110	0,972	110,345	302,069	459,310
x/m (mg/g)	3,707	7,478	11,231	14,978	22,483	59,986	104,972	149,757	182,414	179,483	185,172
C _{éq} /(X/m) g/L	0,047	0,012	0,007	0,006	0,003	0,001	0,001	0,006	0,605	1,683	2,480
Ln(C _{éq})	-1,758	-2,412	-2,579	-2,412	-2,674	-2,897	-2,204	-0,028	4,704	5,711	6,130
Ln(X/m)	-3,068	-4,424	-4,998	-5,118	-5,787	-6,991	-6,858	-5,037	-0,503	0,521	0,908

Tableau V.57 : Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène.

$$S = \frac{(b \times N_a \times A_{BM})}{M_{BM}}$$

S: Surface spécifique de charbon actif (m²/g)

b: capacité maximale d'adsorption pour une monocouche en (mg/g)

N_a: Nombre d'avogadro (6,023*10²³ mol⁻¹)

A_{BM}: Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène (119 Å²)

M_{BM}: Masse moléculaire de Bleu de méthylène (319,853 g/mol).

	FONT	CAH ₂ SO ₄ -30%	CAKOH-30%	CA-Merck
b(mg/g)	87,72	75,768	81,97	18519
N _a	6,023E+23	6,02E+23	6,02E+23	6,02E+23
A _{BM} (Å ²)	119	119	119	119
M _{BM} (g/mol)	319,86	319,86	319,86	319,86
S (m ² /g)	214,73	185,47	200,65	453,33

Tableau V.58 : Paramètres d'isothermes d'adsorption de la Rosaniline Base par les feuilles d'olivier non traitées (FONT). ($k=0,1049$; $A=k \cdot C$; Temps éq=60 min; Dose =0,15 g/L; pH=7,08).

N°	C ₀ (mg/L)	C _{éq}	x/m (mg/g)	C _{éq} /(x/m) en (g/L)	Ln(C _{éq})	Ln(x/m)	K _L
1	100	1,41	16,43	0,09	0,34	2,8	0,120482
2	200	3,02	32,83	0,09	1,11	3,49	0,064103
3	300	4,01	49,33	0,08	1,39	3,9	0,043668
4	400	8,94	65,18	0,14	2,19	4,18	0,033113
5	500	17,64	80,39	0,22	2,87	4,39	0,026667
6	600	41,18	93,14	0,44	3,72	4,53	0,022321
7	700	52,62	107,9	0,49	3,96	4,68	0,019194
8	800	80,31	119,95	0,67	4,39	4,79	0,016835
9	900	114,39	130,93	0,87	4,74	4,87	0,014993
10	1000	164,68	139,22	1,18	5,1	4,94	0,013514

Tableau V.59 : Isothème d'Adsorption de la Rosanilline Base par le CAH₂SO₄30%

V_{solution} = 25 mL (C₀) de force ionique 0,1N (NaCl) m= 0,1 g; Vitesse d'agitation 600 tr/min ;t=60 min;K= 0,1049;pH=7,08).

N°	C ₀ (mg/L)	C _{éq} (mg/L)	X/m (mg/g)	C _{éq} /(X/m) g/L	Ln(C _{éq})	Ln(X/m)	R _L
1	100	0,209724	24,94757	0,008407	-1,56197	3,216776	0,041152
2	200	0,648236	49,83794	0,013007	-0,4335	3,908777	0,021008
3	300	0,571973	74,85701	0,007641	-0,55866	4,31558	0,014104
4	400	0,619638	99,84509	0,006206	-0,47862	4,60362	0,010616
5	500	0,657769	124,8356	0,005269	-0,4189	4,826997	0,008511
6	600	0,600572	149,8499	0,004008	-0,50987	5,009634	0,007102
7	700	1,763584	174,5591	0,010103	0,567348	5,162263	0,006094
8	800	6,367969	198,408	0,032095	1,851281	5,290326	0,005336
9	900	9,018112	222,7455	0,040486	2,199235	5,40603	0,004746
10	1000	17,06387	245,734	0,06944	2,836963	5,50425	0,004274
11	1100	28,69399	267,8265	0,107137	3,356688	5,590339	0,003887
12	1200	44,80458	288,7989	0,155141	3,80231	5,66573	0,003564
13	1400	85,70067	328,5748	0,260825	4,450861	5,794765	0,003056
14	1600	139,3708	365,1573	0,381673	4,937138	5,900328	0,002675

Tableau V.60 : Résultats d'isothermes d'adsorption de la Rosaniline base par CAKOH30%) ;(t = 60 min, dose= 4g/L;pH=7,08; Vr =600 tr/min; k=0,104).

N°	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	T(%)	x/m (mg/g)	C _{eq} /(X/m) g/L	Ln(C _{eq})	Ln(X/m)	R _L
1	100	1,23	98,77	24,693	0,05	0,207	3,207	0,111111
2	200	2,345	98,827	49,414	0,047	0,852	3,9	0,058824
3	300	10,2	96,6	72,45	0,141	2,322	4,283	0,04
4	400	17,731	95,567	95,567	0,186	2,875	4,56	0,030303
5	500	33,746	93,251	116,563	0,29	3,519	4,758	0,02439
6	600	59,676	90,054	135,081	0,442	4,089	4,906	0,020408
7	700	93,041	86,708	151,74	0,613	4,533	5,022	0,017544
8	800	133,27	83,341	166,683	0,8	4,892	5,116	0,015385

Tableau V.61 : Isothème d'adsorption de la Rosaniline par le Charbon actif de Merck ,T= 25 °C ; t= 2h);k=0,1049;A=k*C; ;t_{eq}=1h ;V=600tr/min);phn=7,08;dose=4g.

N°	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	m (g)	V (ml)	x/m (mg/g)	C _{eq} /(x/m) (g/L)	Ln(C _{eq})	Ln(x/m)	R _L
1	100	0,352717	0,1	25	24,91182	0,014159	-1,04209	3,215342	0,036496
2	200	0,352717	0,1	25	49,91182	0,007067	-1,04209	3,910258	0,018587
3	250	0,390848	0,1	25	62,40229	0,006263	-0,93944	4,133602	0,014925
4	300	0,533842	0,1	25	74,86654	0,007131	-0,62766	4,315707	0,012469
5	350	0,695901	0,1	25	87,32602	0,007969	-0,36255	4,469649	0,010707
6	400	0,877026	0,1	25	99,78074	0,00879	-0,13122	4,602975	0,009381
7	500	1,611058	0,1	25	124,5972	0,01293	0,476891	4,825086	0,007519
8	600	8,102955	0,1	25	147,9743	0,054759	2,092229	4,997038	0,006274
9	700	11,24881	0,1	25	172,1878	0,065329	2,420262	5,148586	0,005382
10	800	23,06959	0,1	25	194,2326	0,118773	3,138515	5,269056	0,004713
11	900	32,79314	0,1	25	216,8017	0,151259	3,490219	5,378983	0,004191
12	1000	54,33746	0,1	25	236,4156	0,229839	3,995214	5,465591	0,003774
13	1100	90,32412	0,1	25	252,419	0,357834	4,503405	5,53109	0,003432
14	1200	117,2545	0,1	25	270,6864	0,433175	4,764347	5,600961	0,003147

Tableau V.62: Paramètres d'isothermes d'adsorption de la Rosaniline Base par les feuilles d'olivier non traitées (FONT) ; ($\lambda_{\max}=542$; $k=0,1049$; $A=k*C$; Temps éq=60 min ; Dose =0,15 g/L; pH=7,08).

Nº	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	C _{eq} /(x/m) (g/L)	Ln(C _{eq})	Ln(x/m)	K _L
1	100	1,41	16,43	0,09	0,34	2,8	0,121
2	200	3,02	32,83	0,09	1,11	3,49	0,064
3	300	4,01	49,33	0,08	1,39	3,9	0,044
4	400	8,94	65,18	0,14	2,19	4,18	0,033
5	500	17,64	80,39	0,22	2,87	4,39	0,027
6	600	41,18	93,14	0,44	3,72	4,53	0,022
7	700	52,62	107,9	0,49	3,96	4,68	0,019
8	800	80,31	119,95	0,67	4,39	4,79	0,017
9	900	114,39	130,93	0,87	4,74	4,87	0,015
10	1000	164,68	139,22	1,18	5,1	4,94	0,014

Tableau V.63 : Isotherme d'Adsorption de la Rosanilline Base par le CAH₂SO₄30%

V_{solution} = 25 mL (C₀ de force ionique 0,1N (NaCl), m= 0,1 g; Vitesse d'agitation 600 tr/min ; t= 60 min; K= 0,1049;PH=7,08).

Nº	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	X/m (mg/g)	C _{eq} /(X/m) en g/L	Ln(C _{eq})	Ln(X/m)	R _L
1	100	0,209724	24,94757	0,008407	-1,562	3,216776	0,041
2	200	0,648236	49,83794	0,013007	-0,433	3,909	0,021
3	300	0,571973	74,85701	0,007641	-0,558	4,319	0,014
4	400	0,619638	99,84509	0,006206	-0,478	4,6039	0,011
5	500	0,657769	124,8356	0,005269	-0,419	4,827	0,008
6	600	0,600572	149,8499	0,004008	-0,51	5,0097	0,007
7	700	1,763584	174,5591	0,010103	0,567	5,1627	0,006
8	800	6,367969	198,408	0,032095	1,851	5,2907	0,005
9	900	9,018112	222,7455	0,040486	2,199	5,4067	0,005
10	1000	17,06387	245,734	0,06944	2,837	5,5047	0,004
11	1100	28,69399	267,8265	0,107137	3,357	5,5907	0,004
12	1200	44,80458	288,7989	0,155141	3,802	5,6657	0,004
13	1400	85,70067	328,5748	0,260825	4,451	5,7947	0,003
14	1600	139,3708	365,1573	0,381673	4,937	5,9007	0,003

Tableau V.64 : Paramètres d'isothermes d'adsorption de la Rosaniline base par CAKOH30% :(Temps d'équilibre = 60 min ; dose= 4g/L; pH=7,08; Vr =600 tr/min).

N°	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	T(%)	x/m (mg/g)	C _{eq} /(X/m) g/L	Ln(C _{eq})	Ln(X/m)	RL
1	100	1,23	98,77	24,693	0,05	0,207	3,207	0,111111
2	200	2,345	98,827	49,414	0,047	0,852	3,9	0,058824
3	300	10,2	96,6	72,45	0,141	2,322	4,283	0,04
4	400	17,731	95,567	95,567	0,186	2,875	4,56	0,030303
5	500	33,746	93,251	116,563	0,29	3,519	4,758	0,02439
6	600	59,676	90,054	135,081	0,442	4,089	4,906	0,020408
7	700	93,041	86,708	151,74	0,613	4,533	5,022	0,017544
	800	133,27	83,341	166,683	0,8	4,892	5,116	0,015385

Tableau V.65 : Isotherme d'adsorption de la Rosaniline par le Charbon actif de Merck (T= 25 °C ; t= 2h., k=0,1049;A=k*C; ;t_{eq} =1h ;V=600tr/min); pH=7,08;dose=4g ;R=8,314 J/K.mol).

N°	C ₀ (mg/L)	C _{eq} (mg/L)	m (g)	V (ml)	x/m (mg/g)	C _{eq} /(x/m) en (g/L)	Ln(C _{eq})	Ln(x/m)	RL
1	100	0,352717	0,1	25	24,91182	0,014159	-1,04209	3,215342	0,036496
2	200	0,352717	0,1	25	49,91182	0,007067	-1,04209	3,910258	0,018587
3	250	0,390848	0,1	25	62,40229	0,006263	-0,93944	4,133602	0,014925
4	300	0,533842	0,1	25	74,86654	0,007131	-0,62766	4,315707	0,012469
5	350	0,695901	0,1	25	87,32602	0,007969	-0,36255	4,469649	0,010707
6	400	0,877026	0,1	25	99,78074	0,00879	-0,13122	4,602975	0,009381
7	500	1,611058	0,1	25	124,5972	0,01293	0,476891	4,825086	0,007519
8	600	8,102955	0,1	25	147,9743	0,054759	2,092229	4,997038	0,006274
9	700	11,24881	0,1	25	172,1878	0,065329	2,420262	5,148586	0,005382
10	800	23,06959	0,1	25	194,2326	0,118773	3,138515	5,269056	0,004713
11	900	32,79314	0,1	25	216,8017	0,151259	3,490219	5,378983	0,004191
12	1000	54,33746	0,1	25	236,4156	0,229839	3,995214	5,465591	0,003774
13	1100	90,32412	0,1	25	252,419	0,357834	4,503405	5,53109	0,003432
14	1200	117,2545	0,1	25	270,6864	0,433175	4,764347	5,600961	0,003147

Tableau V.66 : Cinétique d'adsorption de la Rosaniline Base par la FONT ($\lambda_{\max}=542\text{nm}$; $k=0,104$; $A=k*C$; Temps $t_{\text{eq}}=60$ min; $C_0=100$ mg/L; Dose =6 g/L, $t_{\text{eq}}=1\text{h}$; $\text{pH}=7,08$; $V=600$ tr/min; $T=25^\circ\text{C}$).

temps (min)	5	10	15	20	30	40	50	60
$t^{1/2}$	2,236	3,162	3,873	4,472	5,477	6,325	7,071	7,746
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
C_{eq} (mg/L)	28,846	27,596	7,433	6,375	5,317	4,702	3,433	2,288
T(%)	71,154	72,404	92,567	93,625	94,683	95,298	96,567	97,712
X/m (mg/g)	11,859	12,067	15,428	15,604	15,78	15,883	16,095	16,285
$t/(X/m)$	0,422	0,829	0,972	1,282	1,901	2,518	3,107	3,684
$\ln(Q_e - Q_t)$	1,488	1,439	-0,154	-0,384	-0,684	-0,911	-1,657	/

Tableau V.67 : Cinétique d'adsorption de la Rosaniline Base par $\text{CAH}_2\text{SO}_4 30\%$ ($k=0,104$; $A=k*C$; $t=60$ min; $C_0=200$ mg/L; dose =4 g/L; $\text{pH}=7,08$; $V=600$ tr/min; $T=25^\circ\text{C}$).

temps (min)	5	10	15	20	30	40	50	60
$t^{1/2}$	2,236	3,162	3,873	4,472	5,477	6,325	7,071	7,746
C_0 (mg/L)	200	200	200	200	200	200	200	200
C_{eq} (mg/L)	19,327	19,135	8,173	5,702	1,625	1,279	1,163	0,962
T(%)	90,337	90,433	95,913	97,149	99,188	99,361	99,418	99,519
X/m (mg/g)	45,168	45,216	47,957	48,575	49,594	49,68	49,709	49,76
$t/(X/m)$	0,111	0,221	0,313	0,412	0,605	0,805	1,006	1,206
$\ln(Q_e - Q_t)$	1,524	1,514	0,589	0,17	-1,797	-2,534	-2,986	/

Tableau V.68: Cinétique d'adsorption de la Rosaniline Base par CAKOH30% :

($k=0,104$; $A=k \cdot C$; Temps $t_{eq} = 60$ min; $C_0 = 200$ mg/L; Dose = 4 g/L ; pH=7,08 ; V=600 tr/min; T=25C°).

temps (min)	5	10	15	20	30	40	50	60
$t^{1/2}$	2,236	3,162	3,873	4,472	5,477	6,325	7,071	7,746
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
C_{eq} (mg/L)	19,327	17,788	9,433	9,298	8,24	6,971	5,221	1,173
T(%)	80,673	82,212	90,567	90,702	91,76	93,029	94,779	98,827
X/m (mg/g)	20,168	20,553	22,642	22,675	22,94	23,257	23,695	24,707
t/(X/m)	0,248	0,487	0,662	0,882	1,308	1,72	2,11	2,428
Ln(Qe-Qt)	1,513	1,424	0,725	0,709	0,569	0,371	0,012	/

Tableau V.69 : Cinétique d'adsorption de la Rosaniline Base par le charbon actif Merck (CAMerck):

($k=0,104$; $A=k \cdot C$; $t_{eq} = 60$ min; $C_0 = 200$ mg/L; dose = 4 g/L ; $t_{eq} = 1$ h ; pH=7,08 ; V=600 tr/min; T=25C°).

temps (min)	5	10	15	20	30	40	50	60
$t^{1/2}$	2,236	3,162	3,873	4,472	5,477	6,325	7,071	7,746
C_0 (mg/L)	200	200	200	200	200	200	200	200
C_{eq} (mg/L)	32,927	29,268	26,829	23,659	21,22	19,756	15,854	13,537
T(%)	83,537	85,366	86,585	88,171	89,39	90,122	92,073	93,232
X/m (mg/g)	41,768	42,683	43,293	44,085	44,695	45,061	46,037	46,616
t/(X/m)	0,12	0,234	0,346	0,454	0,671	0,888	1,086	1,287
Ln(Qe-Qt)	1,578	1,369	1,201	0,928	0,653	0,441	-0,546	/

Tableau V.70 : Cinétique d'adsorption de la Chryosidine R par la FONT

($k=0,044$; $A=k \cdot C$; $C_0 = 50$ mg/L; dose = 6 g/L ; $t_{eq} = 2$ h ; pH=6,04 ; V=600 tr/min; T=25C°).

temps (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
$t^{1/2}$	3,873	5,477	6,708	7,746	8,66	9,487	10,247	10,954
C_0 (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50
C_{eq} (mg/L)	21,182	20,727	19,614	16,818	14,045	13,023	10,182	7,159
T(%)	57,636	58,545	60,773	66,364	71,909	73,955	79,636	85,682
X/m (mg/g)	4,803	4,879	5,064	5,53	5,992	6,163	6,636	7,14
t/(X/m)	3,123	6,149	8,886	10,849	12,516	14,604	15,822	16,806
Ln(Qe-Qt)	0,849	0,816	0,73	0,476	0,138	-0,023	-0,686	/

Tableau V.71 : Cinétique d'adsorption de la Chrysoïdine R par CA-Merck :(k=0,044; A=k*C; C₀ =100 mg/L; dose =4 g/L ;t_{eq} =2h ;pH=6,04 ;V=600 tr/min; T=25C°).

temps (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
t ^{1/2}	3,873	5,477	6,708	7,746	8,66	9,487	10,247	10,954
C ₀ (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
C _{eq} (mg/L)	47,273	36,136	32,273	28,182	21,818	19,205	14,727	10,727
T(%)	52,727	63,864	67,727	71,818	78,182	80,795	85,273	89,273
X/m (mg/g)	13,182	15,966	16,932	17,955	19,545	20,199	21,318	22,318
t/(X/m)	1,138	1,879	2,658	3,342	3,837	4,456	4,925	5,377
Ln(Qe-Qt)	2,212	1,849	1,684	1,473	1,02	0,751	0	/

Tableau V.72 : Cinétique d'adsorption de la Chrysoïdine R par CAKOH30% :(k=0,044; A=k*C; C₀ =50 mg/L; dose =6 g/L ;t_{eq} =2h ;pH=6,04 ;V=600 tr/min; T=25C°).

temps (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
t ^{1/2}	3,873	5,477	6,708	7,746	8,66	9,487	10,247	10,954
C ₀ (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50
C _{eq} (mg/L)	4,878	3,122	2,683	2,122	1,537	1,366	1,073	0,488
T(%)	90,244	93,756	94,634	95,756	96,927	97,268	97,854	99,024
X/m (mg/g)	11,28	11,72	11,829	11,97	12,116	12,159	12,232	12,378
t/(X/m)	1,33	2,56	3,804	5,013	6,19	7,402	8,584	9,695
Ln(Qe-Qt)	0,093	-0,418	-0,6	-0,895	-1,339	-1,516	-1,922	/

Tableau V.73 : Cinétique d'adsorption de la Chrysoïdine R par CAH₂SO₄30% :(k=0,044; A=k*C;C₀ =100 mg/L; Dose =4g/L ;t_{eq} =2h ;pH=6,04 ;V=600 tr/min; T=25C°).

temps (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
t ^{1/2}	3,873	5,477	6,708	7,746	8,66	9,487	10,247	10,954
C ₀ (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
C _{eq} (mg/L)	2,122	1,537	1,39	1,244	1,073	0,829	0,659	0,341
T(%)	97,878	98,463	98,61	98,756	98,927	99,171	99,341	99,659
X/m (mg/g)	24,47	24,616	24,652	24,689	24,732	24,793	24,835	24,915
t/(X/m)	0,613	1,219	1,825	2,43	3,033	3,63	4,228	4,816
Ln(Qe-Qt)	-0,809	-1,208	-1,339	-1,489	-1,699	-2,104	-2,535	/