



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : D...../2013

Thèse pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : CHIMIE

Présentée par

M^{me}. ATTOUTI Salima

**ACTIVATION DE DEUX ALGUES MEDITERRANEENNES
PAR DIVERSES METHODES POUR L'ELIMINATION DE
COLORANTS**

Date de soutenance :/...../...../

Devant le Jury

sident	M. Nouredine BENDERDOUCHE	Pr.	Université Abdelhamid Ibnbadis - Mostaganem
minateur	M. Mohamed HADJEL	Pr.	U.S.T- Mohamed Boudiaf -Oran
minateur	M. Abdelaziz BENDRAOUA	M.C.A	U.S.T- Mohamed Boudiaf -Oran
minateur	M. Aissa BELOUATEK	Pr.	Centre universitaire -Relizane
minateur	M. M'Hamed DJENNAD	Pr.	Université Abdelhamid Ibnbadis - Mostaganem
adreur	M. Benaouda BESTANI	Pr.	Université Abdelhamid Ibnbadis - Mostaganem

RESUME

Dans cette étude deux algues marines (l'algue verte *Ulva lactuca* et l'algue brune *Cystoseira stricta*.) ont été valorisées et utilisées pour éliminer deux colorants cationiques, en l'occurrence le vert de Malachite et la Safranine O. Ces algues ont été traitées chimiquement par l'acide chloridrique 0,1N, le chlorure de calcium 0,2mol/L à température ambiante et par l'acide phosphorique 20% massique suivi d'une pyrolyse à 600°C.

Les matériaux ont été caractérisés pour leur chimie de surface par spectroscopie Infrarouge et par mesures du point de charge nulle (pHpzc), leur structure poreuse a été réalisée par la détermination de l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène et la méthode BET.

L'application des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont permis de décrire correctement les isothermes d'adsorption. Cette étude a montré que les adsorbants à base d'algues sont capables d'adsorber efficacement ces colorants avec des capacités différentes selon l'activation. L'étude de l'influence de la température a montré que l'adsorption est endothermique. et celle cinétique, a montré que l'adsorption des colorants sur les adsorbants préparés est régie par une cinétique du deuxième ordre. les algues brune et verte peuvent être valorisées par traitement chimique en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux polluées, notamment les eaux de rejets industriels, contribuant ainsi à la protection de l'environnement.

Mots clés : Algues, adsorption, vert de Malachite, la Safranine.

SUMMARY

. In the present work, two marine algae namely *Ulva lactuca* and *Cystoseira stricta*, were chemically modified by HCl, CaCl₂ and H₃PO₄ in order to obtain adsorbents capable of removing two hazardous cationic dyes from wastewaters. Experimental results showed that the activated algae found to be very effective in wastewater treatment. Adsorption data were well described by both the Langmuir, Freundlich and Temkin. Iodine number determination indicated high microporosity, accounting for the high surface area of the prepared adsorbents. The high adsorption capacity for dye removal exhibited by the chemically modified algae show that the latter could prove very useful in industrial water depollution.

Key words : marine algae, adsorption, cationic dyes.

ملخص

خلال هذه الدراسة قمنا باستعمال نوعين من الطحالب البحرية الطحالب الخضراء ولطحالب البنية من اجل ازالة ملونين اخضر الملاكيث و الصفرايين عن طريق عملية الإدمصاص.

المعالجة الكيميائية للطحالب باستعمال محلول حمض كلور الماء، محلول كلور الكالسيوم و محلول حمض الفوسفوريك من اجل معرفة المميزات الكيميائية و الفيزيائية للطحالب المعالجة قمنا بقياس نقطة الشحنة المعدومة، تحديد الجذور الكيميائية على السطح باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء اما البنية المسامية تمت دراستها بقياس مساحة، مؤشر اليود ومؤشر ازرق المتيلن اظهرت هذه الخصائص ان المواد المحضرة من الطحالب ذات فعالية عالية من اجل ازالة هذه الأصباغ مقارنة بعدة مواد تم تحضيرها من بقايا نباتية مثل ما ورد في عدة دراسات.

تطبيق النماذج المعروفة من لونعيمير ، فرندليش و تمكين مكن من تصنيف بشكل صحيح ادمصاص اخضر الملاكيث و الصفرايين اظهرت الدراسة الحركية للادمصاص انه يتماشى مع حركية من الدرجة الثانية و تأثير درجة الحرارة يكشف لنا تصرف المواد المدمصة اتجاه المواد المدروسة .

و عليه يمكن استعمال هذه الطحالب المعالجة كيميائيا بفعالية في ازالة الأصباغ ومنه المساهمة في ازالة الملوثات و تطهير البيئة.

الكلمات الأساسية: الطحالب، المعالجة الكيميائية، الأدمصاص، اخضر الملاكيث، الصفرايين

Remerciements

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem.

Je remercie chaleureusement, Monsieur le Professeur BESTANI Benouda Directeur de thèse pour ses compétences scientifiques, ses encouragements dans mes moments de doute et la confiance qu'il m'a accordée, m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Je suis aussi très reconnaissante à Monsieur le Professeur BENDERDOUCHE Nouredine, qui m'a accompagné dans mes débuts de recherche. Je le remercie également pour ses précieux conseils qui m'ont été d'un grand soutien pour mener à bien ce travail et pour avoir accepté de présider mon jury

J'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury Monsieur HADJEL Mohamed, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie (USTO-MB), Monsieur BELOUATEK Aissa Professeur au Centre Universitaire de Relizane, Monsieur DJENNAD M'hamed Professeur à l'Université de Mostaganem et Monsieur BENDRAOUA Abdelaziz, Maître de conférences à l'Université des Sciences et Technologie (USTO-MB qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mon mari qui a joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal, et pour ses encouragements, avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique.

Je remercie mon frère Ali pour sa contribution et son aide.

Un grand merci à tous les Magisterants(es) et Doctorants(es), actuels et anciens du laboratoire S.E.A.M.M à l'Université de Mostaganem.

Je remercie Monsieur Termoul Mourad, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour ses conseils et son aide, Monsieur Benadjemia Mohamad Maître de conférences au Centre Universitaire de Relizane, Monsieur Benzekri mokhtar, Madame Benzekri Nadia, Madame Benguerar Sarra , Madame Belhakem Fadéla , Melle Belayachi Amel, Belayachi Hanane et Madame Medeghri Meriem,

Finalement je remercie toute ma famille et mes amis.

DEDICACES

J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail :

A mon défunt cher père et ma très chère mère que Dieu la garde pour moi.

A mon mari Ali, mes enfants Merouane, Aymen , Kheireddine et Rafik.

A toute ma famille et ma belle famille.

A tous ceux qui me sont chers

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Partie I. Synthèse bibliographique	
Chapitre 1 : Les colorants Synthétiques	
I.1. Les colorants.....	6
I.1.1. Introduction.....	6
I.1.2. Les colorants synthétiques.....	6
I.1.2.1. Couleur et structure chimique.....	6
I.1.2.2. Utilisation et application des colorants.....	7
I.1.2.3.. Classification des colorants.....	8
I.1.3. Toxicité des colorants synthétiques.....	10
I.1.4. Nécessite de traiter les effluents textiles.....	11
I.1.4.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux?.....	11
I.1.4.2. Méthodes de traitements des rejets liquides.....	12
Chapitre 2: Généralités sur le phénomène d'adsorption	
I.2. Adsorption en phase liquide.....	14
I.2. 1. Définition générale de l'adsorption.....	14
I.2. 2. Applications.....	14
I.2. 3. Différents types d'adsorption.....	15
I.2. 4. Description du mécanisme d'adsorption.....	16
I.2. 5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption.....	16
I.2. 6. Isothermes d'adsorption.....	18
I.2. 6.a. Types d'isothermes d'adsorption.....	18
I.2. 6.b. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	19
I.2.7. Facteurs Influençant l'adsorption.....	22
Chapitre 3 : Charbons actifs	
I.3. 1. Type des milieux adsorbants.....	26
I.3.2. Charbons actifs.....	26
I.3.3. Autres adsorbants.....	30
I.3.4. Transformation d'un matériau végétal en charbon activé.....	30
I.3.4.1. Construction des matériaux végétaux.....	30
I.3.4.2. Transformations chimiques et physicochimiques pendant la pyrolyse.....	31
I.3.4.3. Structure poreuse d'un charbon actif.....	34

I.3.4.4. Groupements fonctionnels et sites actifs.....	34
I.3.5. Caractérisation des charbons actifs.....	35
I.3.5.a. Détermination de la surface spécifique	35
I.3.5.b. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	36
I.3.5.c. Analyse IRTF	37
I.3.5.d. Indice d'iode.....	38
I.3.5.e. Indice du bleu de Méthylène.....	38
I.3.5.f. Indice du phénol	39
I.3.5.g. Méthode de Boehm	39
I.3.5.h. Point de zéro charge PZC	39
Référence bibliographique.....	40
Partie II. Procédure expérimentale	
Introduction.....	50
Chapitre 1 : Matériels et Méthodes	
II.1. 2. Les Algues marines.....	51
II.1. 3. Préparation de l'adsorbant à partir d'algues marines.....	53
II.1. 3.1. Activation chimique par l'acide phosphorique (H ₃ PO ₄).....	53
II.1. 3.2. Activation chimique par l'acide chlorhydrique (HCl)	54
II.1. 3.3. Activation chimique par le chlorure de calcium (CaCl ₂).....	54
II.1. 4. Caractérisations des adsorbants préparés.....	54
II.1. 4.1. Caractérisations chimiques.....	54
II.1. 4.1.a .Le pH du point de charge zéro (pH _{PZC}).....	54
II.1. 4.1.b. Analyse FTIR.....	54
II.1.4.2. Indice d'iode.....	55
II.1.4.3. Adsorption du bleu de Méthylène.....	56
II.1.4.4. Détermination de la surface accessible au bleu de Méthylène.....	57
II.1.4.5. Détermination de l'indice de bleu de Méthylène	57
II.1.4.6.Teneur en cendres et taux d'activation (burn-off)	57
II.1.4.7. Méthode BET	58
II.1.5. Application à l'adsorption	58
II.1.5. 1. Le vert de Malachite.....	59
II.1. 5. 2. la Safranine O.....	60
II.1.5.3. Préparation des solutions	61
II.1.5.4. Protocole expérimental d'adsorption	61

II.1.5.4.1. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption.....	62
II.1.5.4.2. Etude la dose de l'adsorbant.....	62
II.1.5.4.3. Effet du pH sur la cinétique d'adsorption par les algues.....	63
II.1.5.4.4. Isotherme d'adsorption des substances étudiées	63
II.1.5.4.5. Cinétiques d'adsorption.....	64
II.1.5.4.6. Etude thermodynamique	64
II.1.5.4.7. Effet de la force ionique sur l'adsorption	65

Chapitre 2: Activation chimique des algues pour l'adsorption des colorants

II.2.1. Introduction.....	66
II.2.2. Caractérisations des charbons préparés.....	66
II.2. 2.1.le pH du point de charge zéro pH_{PZC}	66
II.2.2.2. Analyse IRTF.....	67
II.2.2.3. Détermination de l'indice d'iode	71
II.2.2.4.. Adsorption du bleu de Méthylène.....	72
II.2.2.5. Détermination de la surface accessible au bleu de Méthylène	74
II.2.3. Dosage par spectrophotométrie.....	75
II.2.4- Effet du temps de contact.....	77
II.2.5. Etude la dose de l'adsorbant	79
II.2.6. Effet du pH sur la cinétique d'adsorption par les algues	81
II.2.7. Effet de la température sur le processus d'adsorption.....	83
II.2.8. Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite et de la Safranine O par les algues traitées chimiquement.....	88
II.2.9. Cinétique d'adsorption.....	95
Conclusion	107

Chapitre 3 : Activation simultanée des algues pour l'adsorption des colorants

II.3.1. Introduction.....	109
II.3.2. Les Charbons actifs.....	109
II.3.2.1.Caractérisation des charbons actifs à base d'algues activées avec H_3PO_4	109
II.3.2.1.1.Rendement de la production (« burn-off »), Teneur en cendres et densité apparente.....	110
II.3.2.1.2. Caractérisations chimiques.....	110
II.3.2.1.2. a. Le pH du point de charge zéro (pH_{PZC}).....	110
II.3.2.1.2.b. Études par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	110
II.3.2.1.3. Caractérisation de la texture poreuse.....	114

II.3.2.1.4. Indice d'iode et Indice de Bleu de Méthylène.....	115
II.3.2.1.5. Caractérisation par adsorption du Bleu de Méthylène.....	116
II.3.2.1.6. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène.....	117
II.3.3. Application a l'adsorption.....	118
II.3.3. 1.Effet du temps de contact.....	118
II.3.3. 2.Effet de la dose de l'adsorbant.....	121
II.3.3. 3. Effet du pH sur la cinétique d'adsorption.....	122
II.3.3. 4. Effet de la température sur le processus.....	125
II.3.3. 5. Effet de la force ionique.....	129
II.3.4. Isotherme d'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O par les charbons actifs issus des algues et le charbon actif de Merck.....	137
II.3.5. Cinétique d'adsorption.....	145
II.3.5. 1.Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par les algues activées et par le charbon actif Merck.....	155
II.3.5. 2. Cinétique d'adsorption de la Safranine O par les algues activées et par le charbon actif Merck.....	150
Conclusion.....	156
Conclusion Générale.....	158
Références bibliographiques.....	161
Annexes.....	168

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	7
Tableau I.2 : Avantages et inconvénients du charbon actif.....	28
Tableau I. 3 : Quelques déchets agricoles étudiés pour l'élimination des colorants.....	29
Tableau II.1: Propriétés physiques et chimiques du vert de Malachite et de la Safranine O	61
Tableau II.2: Détermination des points de charge nulle pour les algues traitées.....	66
Tableau II.3 : Valeurs de l'indice d'iode pour les différents adsorbants.....	71
Tableau II.4 : Paramètres du modèle de Langmuir et de modèle de freundlich pour l'adsorption du bleu de Méthylène par les algues traitées.....	73
Tableau II.5 : Les capacités d'adsorption du bleu de Méthylène par les algues traitées	74
Tableau II.6 : Surface disponible au bleu de Méthylène pour les différents adsorbants.....	75
Tableau II.7 : Résultats de la courbe d'étalonnage pour le dosage des colorants.....	75
Tableau II.8: Détermination des temps d'équilibre (min) pour l'adsorption des colorants ...	77
Tableau II.9 : Détermination des doses (g/L) pour l'adsorption des deux colorants.....	79
Tableau II.10 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du vert de Malachite par les algues.....	83
Tableau II.11: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Safranine O par les algues.....	84
Tableau II.12: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du vert de Malachite par les Algues traitées.....	86
Tableau II.13: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la Safranine O par les algues traitées.....	86
Tableau II.14: Résultats des isothermes d'adsorption vert de Malachite par les algues traitées	92
Tableau II.15 : Résultats des isothermes d'adsorption de la Safranine O par les algues traitées	92
Tableau II.16: Résultats de la cinétique d'adsorption du vert de Malachite par les algues traitées.....	101

Tableau II.17: Résultats de la cinétique d'adsorption de la Safranine O par les algues traitées	106
Tableau II.18 : Taux de cendres, burn-off et la densité apparente des deux algues activées	110
Tableau II.19 : Détermination de l'indice d'iode et l'Indice de bleu de Méthylène des charbons actifs étudiés	115
Tableau II.120 : Résultats du modèle de Langmuir pour l'adsorption du bleu de Méthylène par les algues (brune et verte) activées.	117
Tableau II.21: Surfaces BET et les celles accessibles au BM des charbons actifs étudiés.	118
Tableau II.22: Détermination des doses (g/L) pour l'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine.	121
Tableau II.23 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du vert de Malachite par les algues activée et le charbon actif de Merck	125
Tableau II.24 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Safranine O par les algues activée et le charbon actif de Merck	126
Tableau II.25 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du vert de Malachite par les algues activée et le charbon actif de Merck	128
Tableau II.26 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la Safranine O par les algues activées et le charbon actif de Merck	128
Tableau II.27 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du vert de Malachite parle charbon actif de Merck, l'algue brune activée par H ₃ PO ₄ et l'algue verte activée par H ₃ PO ₄ .	133
Tableau II.28 : Effet de la force ionique sur l'adsorption de la Safranine par le charbon actif de Merck, l'algue brune activée par H ₃ PO ₄ et l'algue verte activée par H ₃ PO ₄ .	136
Tableau II.29 : Résultats des isothermes d'adsorption du vert de Malachite par les algues activée et le charbon actif de Merck.	140
Tableau II.30: Résultats des isothermes d'adsorption la Safranine par les algues activée et le charbon actif de Merck.	143
Tableau II.31: comparaison des capacités d'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine sur différents adsorbants.	144
Tableau II. 32 : Résultats de la cinétique d'adsorption du vert de Malachite	149
Tableau II.33 : Résultats de la cinétique d'adsorption de la Safranine	155

Liste des figures

Figure .I.1. Types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC.....	18
Figure. I.2. Représentation graphique de l'équation de Langmuir.....	20
Figure .I. 3. Représentation graphique de l'équation de Freundlich.	21
Figure .I.4. Structure de l'hémicellulose.....	31
Figure .I.5. Représentation de la microstructure d'un charbon actif.	34
Figure II.1. L'algue verte « <i>Ulva Latica</i> ».....	52
Figure II.2. L'algue brune « <i>la Cytoseira stricta</i> ».....	53
Figure II.3. Structure chimique du vert de Malachite oxalate.....	59
Figure II.4. Structure de la Safranine O.....	60
Figure II.5. Détermination des points de charge nulle pour les algues traitées.....	66
Figure II.6. Spectre infrarouge pour AB à l'état brut.....	67
Figure. II.7. Spectre infrarouge pour AV à l'état brut.....	68
Figure II.8. Spectre infrarouge pour AB traitée par CaCl ₂	68
Figure II.9. Spectre infrarouge pour AV traitée par CaCl ₂	69
Figure II.10. Spectre infrarouge pour AB traitée par HCl.....	69
Figure II.11. Spectre infrarouge pour AV traitée par HCl.....	70
Figure II.12. Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés.....	72
Figure II.13. Isotherme d'adsorption du bleu de Méthylène par les algues traitées.....	73
Figure. II.14. Les capacités d'adsorption du bleu de Méthylène par les algues traitées.	74
Figure II.15. Courbe d'étalonnage du vert de Malachite.	76
Figure. II.16. Courbe d'étalonnage de la Safranine.....	76
Figure II.17. Temps d'équilibre pour l'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune et l'algue verte(a) traitée chimiquement par CaCl ₂ .(b) traitée chimiquement par HCl.....	77
Figure II.18. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de la Safranine par l'algue brune (a) et verte (b) traitée chimiquement par CaCl ₂	78
Figure. II.19. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de la Safranine par l'alguebrune (c) et l'algue verte (d) traitée chimiquement par HCl.....	78
Figure. II.20. Effet de la dose de l'adsorbant sur le pourcentage d'adsorption du vert de Malachite, par les algues traitées chimiquement(a)parHCl.(b)par CaCl ₂ . Co=300 mg/L.....	80
Figure. II.21. Effet de la dose de l'adsorbant sur le pourcentage d'adsorption de la Safranine, par les algues traitées chimiquement(c) par HCl (d) par CaCl ₂ . Co=100 mg/L.....	80
Figure II.22. Effet du pH sur l'adsorption du vert de Malachite par les algues traitées (a) par	

HCl Co=100mg/L (b) CaCl ₂ . Co=300 mg/L.....	83
Figure II.23. Effet du pH sur l'adsorption de la Safranine par les algues traitées(c) par HCl Co=100 mg/L (d) CaCl ₂ . Co=300 mg/L.....	83
Figure II.24. Effet de la température sur l'adsorption du vert de Malachite.....	85
Figure II.25. Effet de la température sur l'adsorption de la Safranine.....	85
Figure II.26. Isotherme d'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune et l'algue verte traitées par l'acide chlorhydrique 0,1 mol/L (a) Représentation linéaire du modèle de Langmuir(b) Représentation du Freundlich(c) Représentation linéaire du modèle de temkin.....	90
Figure II.27. Isotherme d'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune et l'algue verte traitées par CaCl ₂ .(a) Représentation linéaire du modèle de Langmuir(b) Représentation de Freundlich(c) Représentation linéaire du modèle de temkin(d) pour l'adsorption	91
Figure 28. Isotherme d'adsorption de la Safranine par l'algue brune et l'algue verte traitées par HCl.(a) Représentation linéaire du modèle de Langmuir(b) Représentation du Freundlich(c) Représentation linéaire du modèle de temkin(d)	93
Figure II.29. Isotherme d'adsorption de la Safranine par l'algue brune et l'algue verte traitées par CaCl ₂ .(a) Représentation linéaire du modèle de Langmuir(b) Représentation du Freundlich(c) Représentation linéaire du modèle de temkin(d)	94
Figure II.30. Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune traitée chimiquement par HCl. pseudo-1 ^{ier} ordre(a) pseudo-2 ^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire (c) Ritchie (d).....	97
Figure II.31. Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par l'algue verte traitée chimiquement par HCl pseudo-1 ^{ier} ordre(a) pseudo-2 ^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire (c) Ritchie (d).....	98
Figure II.32. Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune traitée chimiquement par CaCl ₂ . pseudo-1 ^{ier} ordre(a) pseudo-2 ^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire (c) Ritchie (d).....	99
Figure II.33. Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par l'algue verte traitée chimiquement par CaCl ₂ . pseudo-1 ^{ier} ordre(a) pseudo-2 ^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire (c) Ritchie(d).....	100
Figure II.34. Cinétique d'adsorption de la Safranine par l'algue brune traitée chimiquement par HCl. pseudo-1 ^{ier} ordre (a) pseudo-2 ^{eme} ordre (b) diffusion intraparticulaire (c) Ritchie (d)	102

Figure II.35. Cinétique d'adsorption de la Safranine par l'algue verte traitée chimiquement par HCl pseudo-1 ^{ier} ordre(a) pseudo-2 ^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire(c)Ritchie(d),...	103
Figure II.36. Cinétique d'adsorption de la Safranine par l'algue brune traitée chimiquement par CaCl ₂ . pseudo-1 ^{ier} ordre(a) pseudo-2 ^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire(c)Ritchie(d)	104
Figure II.37. Cinétique d'adsorption de la Safranine par l'algue verte traitée chimiquement par CaCl ₂ . pseudo-1 ^{ier} ordre(a) pseudo-2 ^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire(c)Ritchie(d)	105
Figure II.38. Spectre de transmission IRTF du charbon actif du Merck.	111
Figure II.39. Spectre infra rouge du charbon actif à base d'algue brune active chimiquement avec H ₃ PO ₄	112
Figure II.40. Spectre à infra rouge du charbon actif à base d'algue verte active chimiquement avec H ₃ PO ₄	113
Figure II.41. Isothermes d'adsorption de BET pour les charbons actifs des deux algues activées chimiquement et le charbon actif Merck.	114
Figure II.42. Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés	116
Figure II.43. Isotherme d'adsorption du bleu de Méthylène par les algues activées et le charbon actif de Merck.....	117
Figure II.44. L'effet du temps sur l'élimination du vert de Malachite (a) par l'algue brune activée (b) par l'algue verte activée.(c) le charbon actif de Merck.	119
Figure II.45. L'effet du temps sur l'élimination de la Safranine O (a) par l'algue brune activée (b) par l'algue verte activée (c) le charbon actif de Merck.	120
Figure II.46. Effet de la dose de l'adsorbant sur le pourcentage d'élimination du vert de Malachite, par l'algue brune, l'algue verte et le charbon actif de Merck.....	122
Figure II.47. Effet de la dose de l'adsorbant sur le pourcentage d'élimination de la Safranine O par l'algue brune, l'algue verte et le charbon actif de Merck.....	122
Figure II.48. Effet du pH sur l'adsorption du vert de Malachite par les algues.....	124
Figure II.49. Effet du pH sur l'adsorption de la Safranine O par les algues.....	124
Figure II.50. Variation de la constante d'adsorption du vert de Malachite en fonction de la température.....	127
Figure II.51. Variation de la constante d'adsorption de la Safranine O en fonction de la température.....	127
Figure II.52. Effet de la force ionique sur l'adsorption du vert de Malachite : a-charbon actif de Merck, b-algue brune,c-algue verte	131
Figure II.53. Représentation de langmuir pour l'effet de la force ionique sur l'adsorption du vert de Malachite : a-charbon actif de Merck ,b-algue brune,c-algue verte	132

Figure II.54. Effet de la force ionique sur l'adsorption de la Safranine O : a-charbon actif de Merck ,b-algue brune, c-algue verte .	134
Figure II.55. Représentation de langmuir pour l'effet de la force ionique sur l'adsorption de la Safranine O: a-charbon actif de Merck ,b-algue brune,c-algue verte .	135
Figure II.56. Isotherme d'adsorption du vert de Malachite par les algues et le charbon actif de Merck(a) Représentation linéaire du modèle de Langmuir(b) Représentation du Freundlich(c) Représentation linéaire du modèle de Temkin(d)	139
Figure II.57. Isotherme d'adsorption de la Safranine O par les algues et le charbon actif de Merck(a) Représentation linéaire du modèle de Langmuir(b) Représentation du Freundlich(c) Représentation linéaire du modèle de Temkin(d)	142
Figure II.58 .Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune activée chimiquement par l'acide phosphorique. Ordre1(a), ordre2(b),intraparticule diffusion (c),Ritchie (d).	146
Figure II.59 .Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par l'algue verte activée chimiquement par l'acide phosphorique. Ordre1(a), ordre2(b),intraparticule diffusion (c),Ritchie (d).	147
Figure II.60. Etude cinétique de l'adsorption du vert de Malachite par le charbon actif de Merck. Ordre1(a), ordre2(b),intraparticule diffusion (c),Ritchie (d).	148
Figure II.61. Etude cinétique de l'adsorption de la Safranine O par l'algue brune. Ordre1 (a), ordre2(b),intraparticule diffusion (c),Ritchie (d).	152
Figure II.62. Etude cinétique de l'adsorption de la Safranine O par l'algue verte. Ordre1 (a) ordre2 (b),intraparticule diffusion (c),Ritchie (d).	153
Figure II.63. Etude cinétique de l'adsorption de la Safranine par le charbon actif de Merck. Ordre1(a), ordre2(b),intraparticule diffusion (c),Ritchie (d).	154

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. C'est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire sa qualité, nécessaire à une utilisation saine par la nature et l'humanité, est en grand péril. L'eau joue un rôle très important dans tous les domaines de la vie (industries, agriculture, ...) en l'espace d'un siècle, la consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Estimée à 400 milliards de m³ en 1900, elle s'élevait à 7000 milliards de m³ en 2001. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32 % du volume total prélevé sur la ressource en eau [1], et les traitements industriels sont encore à l'heure actuelle responsables de la moitié des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel, auxquels s'ajoutent les pollutions du secteur agricole et des rejets urbains.

L'eau devient de plus en plus rare et sa qualité se dégrade. L'eau doit devenir l'affaire de tous. L'organisation mondiale de la santé (OMS) ne considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale et qui sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [2].

La transmission des maladies par une eau polluée nécessite une élaboration de normes sur les eaux de consommation qui vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé. La protection de l'environnement est un objectif primordial à l'échelle nationale et internationale et essentiellement l'amélioration de la qualité de l'eau.

Plusieurs chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

La pollution de l'eau a plusieurs origines, pollution chimique qui peuvent être issues des rejets des stations d'épuration, de l'agriculture (dans les pesticides qui sont utilisés), de l'industrie, des transports... Excès de sels nutritifs, pesticides, métaux et autres substances toxiques sont déversés chaque jour et menacent la chaîne alimentaire, pollution organique qui concerne toutes les bactéries ou les virus contenues dans les déjections humaines ou animales rejetées par les villes ou l'élevage, ces déjections s'infiltrant dans les sols et finissent par rejoindre les nappes souterraines qui alimentent la mer et les eaux douces. Elles contribuent ainsi à la pollution des eaux de la Planète, 50% des eaux usées des habitations sont rejetées dans la nature sans épuration préalable et la pollution physique qui s'agit de tous les déchets physiques que l'on retrouve sur les sols et au fond des océans

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants, ces colorants peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable, par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique.

Les colorants sont une source de pollution aquatique majeure dans plusieurs pays émergents ayant une forte activité textile comme le Vietnam, le Maroc, la Tunisie et l'Algérie. Environ $7 \cdot 10^5$ tonnes de colorants sont produites annuellement dans le monde, la moitié étant constituée par des colorants azoïques. La part rejetée comme effluent est estimée à 15 % de ce total [3] textiles sont souvent peu biodégradables et s'accumulent dans l'environnement. Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes [4]. Par conséquent, les colorants alimentaires semblent en revanche plus accessibles à la biodégradation [5].

La dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage.

Introduction Générale

En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour le traitement et la décoloration des effluents pollués [6, 7] :

* La première consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un prétraitement primaire spécifique (par exemple un procédé physico-chimique) et les effluents peu colorés vers un traitement secondaire biologique (par exemple le lagunage ou de la bio filtration) qui va assurer la dépollution chimique.

Le prétraitement (en général, un procédé de coagulation/floculation suivi d'une étape de séparation) permet d'éliminer la pollution particulaire (MES) et/ou dissoute (MO), afin d'abattre le maximum de pollution. L'effluent ainsi prétraité est alors envoyé vers le traitement biologique à culture bactérienne libre ou fixée (selon les techniques employées) qui va «terminer» la dépollution afin d'atteindre les normes de rejets admissibles.

** La deuxième méthode consiste à compléter la première ligne classique de traitement par une étape complémentaire (dite de traitement tertiaire) pour laquelle plusieurs techniques sont proposées, comme les procédés d'oxydation de la couleur (ozonation, procédés d'oxydation avancée etc.), les méthodes électrochimiques (électrocoagulation, oxydation anodique), les procédés membranaires (ultrafiltration) et l'adsorption.

Cette dernière technique, en l'occurrence l'adsorption est l'un des deux traitements, avec la biodégradation, les plus répandus dans la dépollution des eaux, et il est largement reconnu. L'adsorption de polluants sur charbon actif est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Il existe dans la littérature, d'autres matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, tourbe, biomasses, biopolymères, résidus agricoles, sous-produits industriels...) qui peuvent être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux comme les argiles et les bentonites et d'autres matériaux adsorbants.

Par ailleurs, la valorisation des déchets alimentaires, sans générer de polluants est un grand défi et est « recommandé » pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : coquille de noix de pécan [8], peau de pomme [9], les noyaux des dattes [10] les noyaux d'olives [11, 12], les noyaux de pêche [13], les épis de maïs [14], grains de café [15] et marc de café [16,

Introduction Générale

17, 18], les déchets de thé [19], la bagasse [20], coquille de noix de coco[21], avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. La préparation de charbons actifs à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, à des applications directes de ces matériaux de départ.

Dans cette étude, nous avons choisi de valoriser deux algues marines : l'algue verte *ulva lactica* et l'algue brune la *cystosseira stricta*. par diverses méthodes d'activation afin d'éliminer deux colorants cationiques le vert de Malachite et la Safranine O.

Ce manuscrit comporte deux grandes parties :

- La première partie de cette thèse présente une étude bibliographique relative aux colorants textiles, au phénomène d'adsorption en phase aqueuse et aux applications des charbons actifs dans le traitement des eaux, notamment l'adsorption des colorants. Nous verrons ces modes de fabrication et, ses principales caractéristiques et une étude sur les différentes techniques de caractérisation,

-La deuxième partie est divisée en trois chapitres :

Le premier chapitre présent la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique utilisés y seront présentés, ainsi que les procédures expérimentales mises en œuvre pour la préparation et la caractérisation des charbons actifs préparés au laboratoire. Les capacités d'adsorption ont été étudiées par la mise en contact de ces derniers principalement avec des solutions modèles. Les expériences ont été réalisées en mode discontinu (batch).

-Le deuxième chapitre consiste en la description du mode d'activation en utilisant des agents tels que l'acide chlorhydrique et le chlorure de calcium à la température ambiante, ensuite leurs caractérisations et enfin leurs applications dans l'élimination de deux colorants cationiques choisis. Nous avons étudié la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que l'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH et la température.

-Le troisième chapitre a été consacré à la préparation de charbons actifs par activation chimique des deux algues par l'acide phosphorique à une température de chauffage donnée, ensuite leurs caractérisations et enfin leurs applications dans l'élimination de deux colorants

Introduction Générale

cationiques. Une comparaison des performances des différents charbons actifs préparés au laboratoire avec un charbon actif commercial « Merck » a été aussi réalisée.

Enfin, Nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Partie I

Synthèse bibliographique

Chapitre 1

Les colorants Synthétiques

I.1. LES COLORANTS

I.1.1. Introduction

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé et les procédés d'application plus ou moins reproductibles sont très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général.

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 710⁵ tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [22, 23]. La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus anciens. On employait alors uniquement des colorants naturels.

Depuis le siècle dernier, ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse, qui ont fourni d'excellents résultats dans la teinture des textiles naturels. L'apparition des textiles chimiques a posé de sérieux problèmes aux teinturiers, qui n'ont pu être résolus qu'à la suite de la création de nouveaux produits [24] mieux adaptés à la teinture de cette classe de matières textiles. Il existe actuellement des milliers de colorants de synthèse. Nous définirons les grandes familles auxquelles ils appartiennent, en adoptant le point de vue pratique de l'utilisateur.

I.1.2. Les colorants synthétiques

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

I.1.2.1. Couleur et structure chimique

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [25].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [26, 27, 28, 29].

Groupements chromophores	Groupements auxochrome
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [30] tels que la :

- * Résistance à l'abrasion,
- * Stabilité photolytique des couleurs,
- * Résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

I.1.2.2. Utilisation et application des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

I.1.2.3. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique plus précisément de la nature des groupements chromophore (classification chimique) et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) et de la couleur qui dépend à son tour aux groupements auxochromes (classification tinctoriale).

I.1.2.3.1. Classification chimique

I.1.2.3.1. a. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et par réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50 % environ de la production mondiale de colorants.

I.1.2.3.1. b. Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

I.1.2.3.1. c. Les colorants anthraquinoniques

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

Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se

limite pas à l'industrie, mais on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

I.1.2.3.1. d. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [31, 32].

I.1.2.3.1. e. Les phtalocyanines

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

I.1.2.3.1. f. Les colorants nitrés et nitrosés.

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

I.1.2.3.2. Classification tinctoriale

I.1.2.3.2. a. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [26,30].

I.1.2.3.2. b. Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [33, 30]

I.1.2.3.2. c. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment

voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [30].

I.1.2.3.2. d. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [26, 34,35].

I.1.3. Toxicité des colorants synthétiques

I.1.3. 1. Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [22]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [36].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [37]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [38, 39, 40].

L'azo benzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [41] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [30]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [30, 41].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau et halogènes (particulièrement Cl). Selon aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) l'EPA [41] ; l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.1.3.2. Toxicité des triphénylméthanés

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [42, 43]. Fernandes et al. [44], Rao [45] et Culp et al. [46] ont établi que le vert de malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne [47] ou levure [48, 49]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [43]. Dans le cas du vert de malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [46]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [50]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [51]. Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

I.1.4. Nécessite de traiter les effluents textiles

I.1.4.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux?

I.1.4.1.a. Les dangers évidents

-Eutrophisation: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

-Sous-oxygénation: Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [52] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

-Couleur, turbidité et odeur: L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et

colorations anormales Willmott et al. [53] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue - 6g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents par l'œil humain à partir de 510 colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.1.4.1.b. Les dangers à long terme

La persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [23]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique: Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques. La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants, les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

La bio-accumulation: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [54]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [55], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [56].

Sous produits de chloration (SPC): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [57] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [58, 59].

I.1.4.2. Méthode de traitement des rejets liquides

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay, Buckley, kurbus et al [60, 61] se divisent en trois types :

➤ Physique:

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse et filtration,
- Incinération.

➤ Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl et H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode de complexation,
- Résine échangeuse d'ions.

➤ Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Chapitre 2

Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.2. Adsorption en phase liquide

I.2.1. Définition générale de l'adsorption

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse s'appelle la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption.

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales:

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et l'aptitude à repasser en solution, donc désorbées.

I.2.2. Applications

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

I.2.3. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une instaurant. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- * Adsorption chimique (chimisorption).
- * Adsorption physique (physisorption).

I.2.3.a. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 40 Kcal/mole [61, 62, 63, 64], ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

I.2.3.b Adsorption chimique

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [66]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 40 et 200 Kcal/mol [61, 62, 63, 64], La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

I.2.3.c. Critères de distinction entre l'adsorption physique et la chimisorption

Expérimentalement, il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption; mais, dans certains cas, il est nécessaire d'examiner plusieurs critères simultanément pour pouvoir conclure.

*** Nature des forces**

➤ La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et induits, lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison l'adsorption physique est appelée adsorption de Van der Waals.

➤ La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électrons.

*** La chaleur d'adsorption**

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement le plus important de ces critères.

➤ En physisorption la chaleur libérée par mole de gaz adsorbée est généralement comprise entre 2 et 6 kcal, mais des valeurs allant jusqu'à 40 kcal peuvent être trouvées.

- En chimisorption, cette chaleur est rarement inférieure à 40 kcal/mole. Elle est de quelques dizaines de kcal/mol. Cependant des valeurs inférieures comparables aux chaleurs d'adsorption physique peuvent être rencontrées. Ceci étant dû au concept d'adsorption endothermique.

*** La vitesse du processus d'adsorption et de désorption**

- L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation.
- La chimisorption par contre, comme beaucoup de processus chimiques, requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

*** La réversibilité**

- L'adsorption physique est complètement réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat.
- La chimisorption peut être réversible ou pas, un changement chimique de l'adsorbat durant la désorption est une preuve de son non réversibilité. L'exemple l'adsorption chimique de l'oxygène sur du charbon peut être cité et où la désorption se produit en libérant par chauffage à température élevée, l'oxygène sous forme de CO ou CO₂.

I.2.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes.

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.2.5. 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 généralement 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 de performances

Coefficient de distribution : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour de faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression [67, 68]

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m} \quad (1)$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g)

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

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

V : volume de l'adsorbant (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(2)

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

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

(3)

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

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Avec : ΔH : Enthalpie (kJ/mole)

ΔS : Entropie (kJ/mole)

ΔG : Energie libre (kJ/mole)

R : constante des gaz parfaits (J/mole. °K)

T : température (°K)

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer 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, la valeur élevée ($\Delta H > 40$ KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

I.2.6. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.2.6.a. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

La Figure I. 1 montre les cinq types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ces types d'isothermes se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.

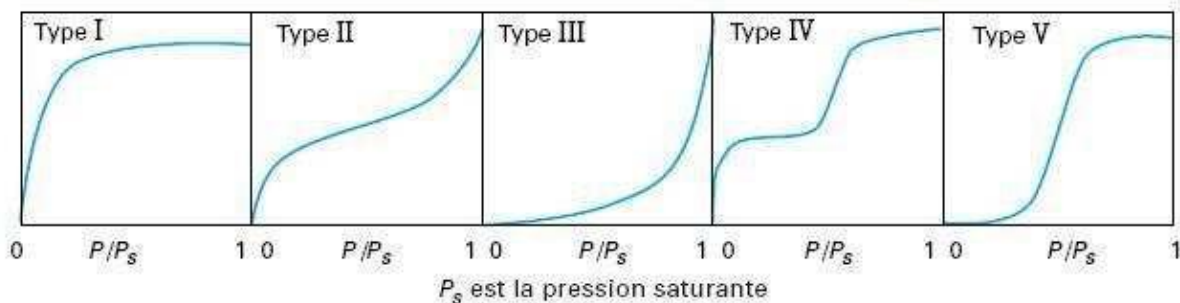


Figure I.1. Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC.

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II et III

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis

en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbants [69].

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important. Dans le cas de l'adsorption sur charbon actif, deux grands types de comportement peuvent être rencontrés : une adsorption de type I ou isotherme de Langmuir et une adsorption de type II ou isotherme de Freundlich.

I.2.6.b. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

*** Isotherme de Langmuir**

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

* les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ; chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;

* l'adsorption se fait en monocouche ;

* il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'Équation

$$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (5)$$

- C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/l.
- q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.
- K : Constante.
- b : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

Le tracé de C_{eq}/q_e en fonction de C_{eq} donne une droite d'ordonnée à l'origine $1/Kb$ et de pente $1/b$

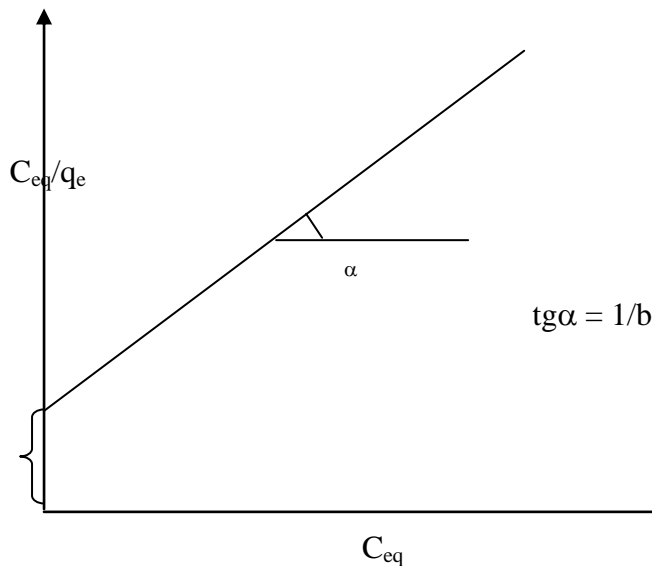


Figure I.2. Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

* Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (6)$$

L'équation de Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données.

Le tracé de $\log q_e$ en fonction de $\log C_{eq}$ donne une droite d'ordonnée à l'origine le constant $\log K_f$ qui est un indicateur de la capacité d'adsorption et est égale à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1 ($\log C_{eq} = 0$), et de pente $1/n$ représentant l'intensité de l'adsorption.

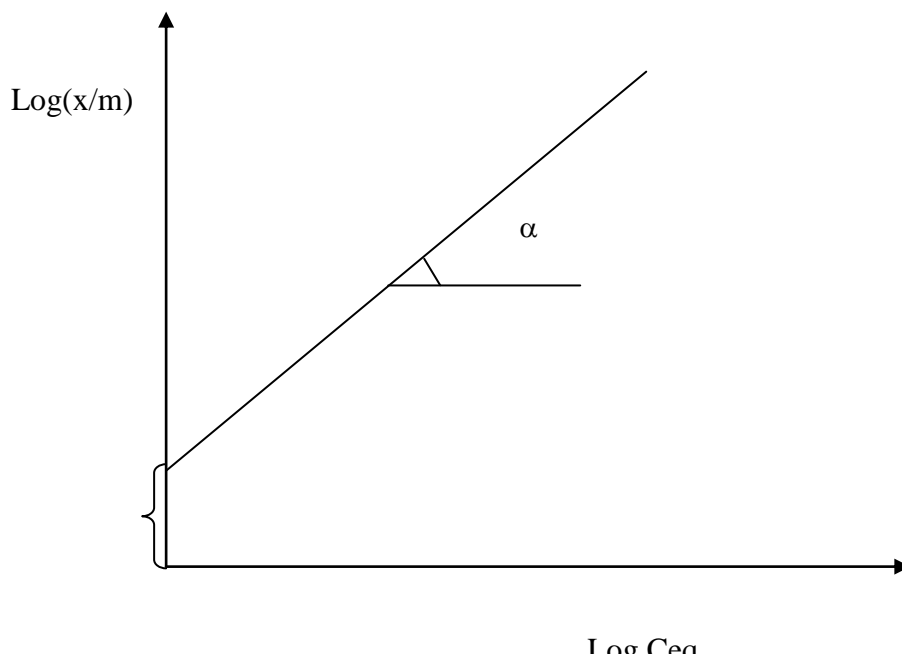


Figure I. 3. Représentation graphique de l'équation de Freundlich.

* Modèle de Langmuir- Freundlich

Connu aussi par l'équation de Sips [70]. Ce modèle a trois paramètres à la forme

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L * b * C_{eq}^{1/n}}{1 + K_L * C_{eq}^{1/n}} \quad (7)$$

Elle a été utilisée pour l'adsorption du benzène et le toluène des solutions aqueuses sur les charbons actifs granulés [71].

* Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [72].

$$q_e = (RT/b_T) \cdot \ln(A_T C_e) \quad (8)$$

Où

b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R : constante de gaz l'universel (8,314 K J/ mol),

C_e : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l)

T : la température absolue

I.2.7. Facteurs Influençant l'adsorption

I.2.7.a. Concentration

On observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich lorsque les concentrations dissoutes sont faibles. On remarque alors que l'adsorption passe fréquemment par un maximum puis décroît pour devenir négative.

I.2.7.b. Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est moins rapide.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption. Il est donc vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on augmente la vitesse.

I.2.7.c. Nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange de l'adsorbant en l'introduisant 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 a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobe ». Les adsorbants polymériques et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [73, 74].

I.2.7.d. La nature de l'adsorbat

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

I.2.7.e. Cinétique d'adsorption

La cinétique chimique est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse.

Deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- prédire les facteurs qui peuvent influencer la vitesse : température, pression, concentrations, présence d'un catalyseur....
- Relier la vitesse au « mécanisme » : une réaction dont nous écrivons l'équation stoechiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires. Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite. A un niveau encore plus fin, on peut s'intéresser au mécanisme d'une réaction élémentaire.

I.2.7.e.1. Définitions

La cinétique de l'adsorption présente un intérêt considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle basée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour améliorer un adsorbant et pour atteindre la cinétique la plus rapide possible [75].

En général le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide peut être divisé en trois étapes:

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

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, alors qu'en présence d'adsorbants poreux, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

La cinétique de l'adsorption et la désorption sur un adsorbant poreux devenue un sujet important, dans le processus de séparation et purification [76].

Plusieurs études sont effectuées dans ce domaine Mall et al étudièrent la cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par un charbon actif [77]. Et Arslanoglu et al. ont étudié l'adsorption des composants de couleurs foncées à partir des noyaux de pêche sur un charbon actif en poudre [78]. Senthilkumaar et al ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène sur le carbone de fibre de jute : études de cinétique et d'équilibre [79], Juang et al. ont étudié la cinétique d'adsorption et la désorption du phénol [80], Namasivayam et Kavitha la cinétique d'adsorption de rouge de congo [81], la cinétique d'adsorption de différents colorants par des déchets industriels a été étudiée par Jain et al [82], la cinétique d'adsorption de rhodamine B, autres colorants et le phénol a été étudié par Kadirvelu et al [83], et par Wu et Tseng [84], Mittal et al. ont utilisé différents adsorbants pour l'étude de la cinétique d'adsorption de tartazine [85], Aksu et Kabasakal ont dirigé leur recherche sur la cinétique d'adsorption de l'acide 2,4-dichlorophenoxy-acétique par le charbon actif granulé (GAC) [86], Rajgopal et al, ont étudié la cinétique d'adsorption de vert de malachite par un charbon actif (AC) [87], Dans leur étude, Senthilkumaar et al [88], ont utilisé le charbon actif (AC) comme adsorbant pour l'adsorption du Rouge Réactif. Les résultats de Wang et Li ont été consacrés à la cinétique d'adsorption du colorant par le charbon actif imbrûlé [89], Walker et Weatherley ont étudié la cinétique d'adsorption des colorants acides par un charbon actif granulé (GAC) [90].

I.2. 7.d.2. Quelques modèles cinétiques

Différents modèles d'étude cinétique ont été utilisés pour étudier le processus du mécanisme de l'adsorption, parmi ces modèles :

***. Modèle de Lagergren**

Le pseudo-premier ordre [91] dont l'équation est donnée par :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Dont :

- q_e : la quantité du colorant adsorbée au temps d'équilibre (mg/g)
- q_t : la quantité du colorant adsorbé au temps t (mg/g)
- k_1 : la constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).

le pseudo-deuxième ordre [92,93] dont l'équation de ce model est donnée par :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (10)$$

Dont:

k_2 : la constante de vitesse pseudo-2^{ème} ordre (g/ (mg min))

$h = k_2 q_e^2$: la vitesse initiale de diffusion (mg/g min)

*** Paramètre de vitesse de diffusion intraparticule [94],**

Le paramètre de vitesse de diffusion intraparticule est donné par l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (11)$$

- C : ordonnée à l'origine.
- K_{int} : la constante de vitesse de diffusion intra particule.

***Le modèle de Bangham [95],**

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t \cdot m} \right) = \log \left(\frac{k_0 \cdot m}{2.303 \cdot V} \right) + \alpha \log t \quad (12)$$

Avec :

C_0 : La concentration initiale de la solution (mg/L).

V : Le volume de la solution (mL).

q_t : La capacité d'adsorption (mg/g).

m : La masse de l'adsorbant (mg)

***Équation d'Elovich [96],**

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [97]. La forme linéaire de cette équation [98],

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln (t + t_0) \quad (13)$$

où:

α : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min) ; $t = 1/(\alpha \beta)$ en min.

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

Chapitre 3
Charbon actif

I.3.1. Type des milieux adsorbants

L'évolution des adsorbants ne cesse de croître depuis plusieurs siècles. Initialement, les argiles et les terres décolorantes puis afin de récupérer des constituants organiques (Hydrocarbures, phénols colorants) et les métaux lourds pour but la protection de milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux, d'autres adsorbants sont apparus tels que les argiles organique. Au 18^{ème} siècle, les charbons fabriqués à partir de sang, de bois et d'animaux étaient utilisés pour la purification des liquides [99].

Tous ces matériaux, qui peuvent être considérés comme précurseurs du charbon actif, étaient seulement disponibles en poudre. La méthode d'utilisation typique était le travail par batch, où une quantité mesurée de charbon et le liquide à traiter étaient mélangés et, après un certain temps de contact, séparés par filtration ou sédimentation.

Au début du 19^{ème} siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre. Ce produit calciné provenant de la pyrolyse d'os était disponible sous forme de grains qui permettait son utilisation en colonne, par percolation de la solution à traiter à travers le lit de ce qu'on appelait « noir animal ». Cependant, la calcination des os produit principalement du phosphate de calcium et un petit pourcentage de carbone; ce qui limita son utilisation au raffinage du sucre.

Au début du 20^{ème} siècle, les premiers procédés industriels pour fabriquer des charbons actifs aux propriétés bien définies, ont été développés. Cependant, l'activation à la vapeur et les processus d'activation chimique (ne pouvaient à cette époque produire que du charbon actif en poudre.

Pendant la Première Guerre Mondiale, l'activation à la vapeur des coquilles de noix de coco a été développée aux Etats-Unis pour une utilisation dans les masques à gaz. Ce type de charbon actif a la capacité de développer une microporosité importante qui convient particulièrement aux applications en phase gazeuse.

I.3.2. Charbons actifs

Le charbon actif est un matériau qui a été carbonisé à une température très élevée. Il est poreux, et d'une grande surface, et c'est l'un des plus anciens adsorbants fabriqués industriellement. C'est un matériau solide noir carboné, sans goût, il se distingue du carbone

élémentaire par l'élimination de toutes les impuretés non carbonées et l'oxydation de sa surface [100].

I.3.2.a. Formes de charbon actif

Le charbon actif est disponible généralement sous deux formes : poudre (CAP) et granulé (CAG).

Le charbon actif en poudre prend la forme de grains fins, son avantage est qu'il est moins cher que le charbon actif granulé et l'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible, mais il ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.

Le charbon actif granulé peut être soit en forme granulée soit extrudée, il est utilisé dans 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, il a une grande capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs et les substances organiques en particulier les solvants, il est inerte. On peut l'utiliser en toute sécurité et facilement disponible et de bon marché ; son inconvénient est sa durée de vie qui est limitée. IL est plus cher et c'est un déchet dangereux parce qu'il doit être jeté après un certain nombre de régénérations.

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 [101]. Généralement, le charbon actif granulé est caractérisé par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau. La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications.

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients du charbon actif.

Avantages	Inconvénients
<p>*La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide.</p> <p>*Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.</p> <p>*Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.</p> <p>*Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.</p> <p>*Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.</p> <p>* Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.</p> <p>*Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.</p> <p>*Il est facilement disponible.</p>	<p>*Durée de vie limitée.</p> <p>*Pré-filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un pré-traitement dans la plupart des cas.</p> <p>*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.</p> <p>*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.</p>

I.3.2.b. Utilisations spécifiques

Les applications principales du charbon activé sont entre autres la purification, décoloration, désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires...etc. Il est utilisé dans la purification du gaz (Purification du gaz naturel et des gaz de processus, traitement des odeurs, dépollution des sols, masque à gaz, filtre à cigarette, air conditionné). Il présente une adsorptivité relativement faible du CO₂ de N₂ et O₂ et très faible pour H₂ [102].

L'utilisation primaire du charbon activé est le traitement de l'eau en général, de l'eau potable (24%), des eaux de rejet (21%) et le traitement des eaux souterraines (4%), représentant presque la moitié de toutes les applications aux Etats-Unis [103].

Certaines applications sont reliées à la purification dans les vêtements, les cosmétiques

et l'industrie pharmaceutique. Il est autant utilisé à la fixation des pesticides [104].

Le charbon activé est aussi connu pour son efficacité à l'élimination des corps inorganiques telles que les métaux lourds (le cuivre, le cadmium, les plants, le mercure), et les effluents industriels.

I.3.2.c. Sources du charbon actif

Le charbon actif est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique et inorganique, qu'il, soit d'origine animale, végétale ou minérale, tels que les matières bitumineuses et lignite, la cellulose [105], le marc de café [[106], la tourbe, le bois, les coques, les résines, les pneus automobiles usagés [21, 107] et les boues [108].

Le charbon actif prend son origine à partir d'un grand nombre de sous produits agricoles. Parmi les plus courantes et rentables commercialement: les coques de noix, les noyaux de fruit, d'olives, de pecan [109, 110], et les coques d'amandes [111, 112, 113].

On peut aussi compter les grains d'haricots et de coton, l'épi de maïs, cosse de riz, paille de riz et cosse de grain de soja [109]. Il en est de même pour le sucre qui est source d'un charbon actif de grande pureté [114] ainsi que beaucoup d'espèce d'arbres et de plantes. Le tableau suivant résume quelques déchets agricoles étudiés pour l'élimination des colorants.

Tableau I. 3: Quelques déchets agricoles étudiés pour l'élimination des colorants.

Déchets agricoles	Colorants
Épi de maïs	Bleu d'astron, Rouge d'Erionyl [115].
Sève de banane	Acide bleu Brillant [116].
Coquille de noix de coco, enveloppe de riz Soie, gousse de coton, Sciure d'arbre de noix de coco, épis de maïs	Bleu de Méthylène [117].
Enveloppe de riz	Rhodamine Bleu, rouge congo, Bleu de metyl, vert de Malachite [118].
Ecorce d'orange	vert de malachite [119].
Ecorce d'orange et de Banane	Violet Acide17 [120].
Enveloppe de riz	Orange et bleu de méthylène, RhodamineB, rouge congo, Acide noir [121].
Enveloppe de riz, écorce	Colorant basic [122].
Sève de banane	Acide, Basic, Colorant direct et dispersant [123].
Ecorce d'orange	Rouge congo, rhodamine B, Violet acide [124].
Poudre de la coque	Rouge congo, Rhodamine B [125].
	Basique, colorant directe et disperse [126].

Paille de Blé, épi de blé	Jaune de Cibacron C-R, Rouge Cibacron C-2G, Bleu Cibacron, Noir et Rouge remazol RB [127].
Enveloppe de riz	Jaune Acide 36 [128].

I.1.3. Autres adsorbants

Des milieux adsorbants, autres que les matériaux carbonés, sont en service de nos jours pour la récupération de constituants organiques. Les argiles organiquement modifiées, les adsorbants polymériques et les tamis moléculaires sont des adsorbants primaires hors charbons actifs présentement utilisés dans le traitement des rejets toxiques.

D'autres matériaux adsorbants sont l'alumine activée produite à partir de l'alumine hydratée, la silice et les zéolithes. L'alumine activée est utilisée pour extraire les matières oxygénées et les mercaptans des hydrocarbures et les fluorures de l'eau. Elle est utilisée comme support de catalyseurs ou comme dessiccateur. Les surfaces sont de 200 à 400m²/g

La silice est utilisée pour séparer les hydrocarbures (surface de 300 à 900 m² /g). Les zéolithes sont des aluminosilicates. Elles sont cristallines et contiennent des micropores de dimensions uniformes. Ce sont des tamis moléculaires en raison de leur capacité à discriminer entre les molécules dont la taille est très légèrement différente. Elles sont utilisées dans les différents domaines tels la pétrochimie, la purification du gaz naturel, les industries de fabrication des détergents et des peintures et autres; ainsi le domaine d'application des zéolithes est très vaste [129] et sa surface spécifique (de 500 à 600 m² /g).

I.3.4. Transformation d'un matériau végétal en charbon activé

I.3.4.1. Construction des matériaux végétaux

Les matériaux végétaux sont constitués de quatre composants: la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, et la pectine.

- La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosodique.
- Les pectines et l'hémicellulose, l'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylène, liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques.
- La lignine, c'est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. On la trouve principalement dans les parois pecto-cellulosiques de certaines cellules végétales. Les lignines sont le deuxième biopolymère après la cellulose synthétisé sur

la terre. La biomasse cumulée entre la cellulose et les lignines représente environ 70% de la biomasse totale. C'est un polymère insoluble dans l'eau.

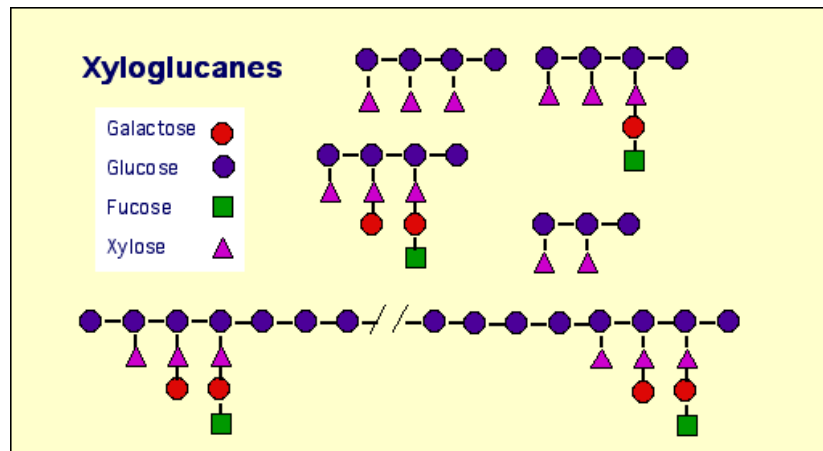


Figure I.4. Structure de l'hémicellulose.

I.3.4.2. Transformations chimiques et physicochimiques pendant la pyrolyse

I.3.4.2.a. Décomposition thermique des matériaux végétaux

Tang et Bacon ont montré que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de température bien défini [130] Ils ont postulé un mécanisme de conversion de la cellulose en carbone. Ce mécanisme consiste quatre étapes successives :

1. la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150 C.
2. la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300 C.
3. la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C.
4. l'aromatization à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique [130]

Cependant, nous pouvons admettre que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants. On peut donc suivre ce processus par trois grandes étapes de décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260 C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350 C et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500 C [131].

I.3.4.2.b. La pyrolyse

C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte. Son principe est de dégager l'humidité et les matières volatiles. Le résultat de cette pyrolyse est un résidu solide à haute teneur en carbone, présentant une microporosité rudimentaire qui pourra être ensuite développée dans le processus d'activation [132] Les principaux paramètres pouvant déterminer la qualité, le rendement et les propriétés du pyrolysat 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.

En conclusion, le temps de résidence 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 ainsi que des groupements fonctionnels à la surface.

La carbonisation est une opération chimique durant laquelle les matériaux de départ vont être modifiés [133] comme suit:

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des composés volatils.
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et création d'un solide rigide.

*** Les cendres**

La cendre est un résidu inorganique de matières minérales obtenu par combustion complète du charbon ou d'un autre combustible solide. Il contient surtout de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer et de la chaux. On exprime la composition des cendres en pourcentage du poids initial. Cette quantité de masse (entre 0 et 15 %) sera toujours présente dans les produits.

Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

*** Taux d'activation (burn-off)**

Le charbon actif peut être produit de tout précurseur carboné. On calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une « activation ». Pour dégager un

réseau de pores et de produit de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation), habituellement appelé « burn-off ».

$$\text{burn off} = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} 100 \quad (14)$$

Le taux de « burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation. Les différents processus causant les propriétés physiques et chimiques du matériau sont la composition de l'atmosphère durant l'activation, le temps et la température du processus de l'activation, et la composition chimique de l'atmosphère pendant le refroidissement [134, 135]. Dans le cas de charbons "mous", la porosité augmente (micropores) en parallèle avec le taux de burn-off.

I.3.4.2.c. Activation d'un matériau végétal

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet de chasser les impuretés et gaz indésirables en lui conférant une porosité maximale. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [136].

*** Activation physique**

Elle 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 oxydants sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. A basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore 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.

*** Activation chimique**

C'est un procédé qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, le chlorure de calcium etc., qui favorise la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le matériau est imprégné par exemple avec l'agent acide qui est H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [137].

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique est récupéré par lavage du charbon actif

produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus large [138].

I.3.4.3. Structure poreuse d'un charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre en trois types de porosité [139]. Selon la définition de l'IUPAC [140], la porosité est classifiée de la manière suivante :

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

L'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores, plus la microporosité est grande plus la capacité d'adsorption est élevée.

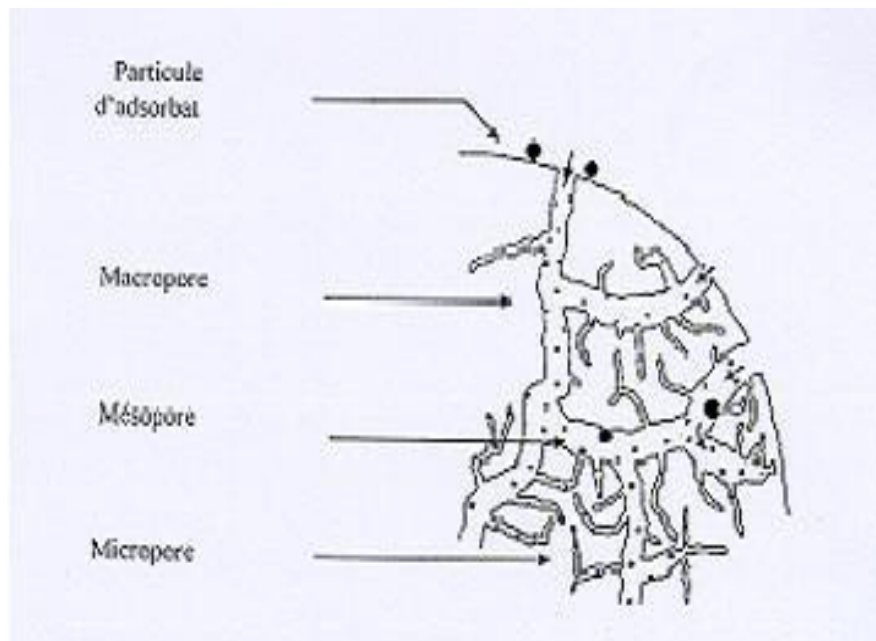


Figure I.5. Représentation de la microstructure d'un charbon actif.

I.3.4.4. Groupements fonctionnels et sites actifs

Ajoutant à la porosité du charbon actif, les groupements fonctionnels situés à la surface jouent un rôle très important dans la capacité d'adsorption.

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais elles dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des

fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions p-p,...) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants [141].

Une étude faite par Polania, L et al [142], montre qu'il est possible de modifier sensiblement la teneur en groupements oxygénés de la surface des charbons actifs. Cela peut se faire par un traitement thermique sous gaz N₂, un traitement acide, ou une oxydation. Ces traitements entraînent l'augmentation ou la diminution des groupes acides.

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [143]. Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon activé est étudié par une variété de techniques [144,145].

I.3.5. Caractérisation des charbons actifs

I.3.5.a. Détermination de la surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m²/g. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [146].

*** Méthode de Brunauer-Emmett-Teller**

L'hypothèse de BET repose sur la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées, ainsi les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. La première couche d'adsorbat se comporte comme un substrat pour une adsorption ultérieure et libère une chaleur différentielle H_J constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction H_L (chaleur latente).

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme BET est donnée par la relation :

$$\text{Où } \frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (15)$$

Où V est le volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P_0 la pression de vapeur au dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et V_m le volume nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.

C est une constante donnée par l'expression :

$$C = \exp \left(\frac{H_J - H_L}{RT} \right) \quad (16)$$

Où H_J : chaleur différentielle (cal).

H_L : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant $P/V \cdot (P_0 - P)$ on doit obtenir une droite de pente $C-1/C \cdot V_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/C \cdot V_m$. Ceci est calculé dans la zone d'application.

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total V_m , par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (17)$$

Où a et b sont la pente et l'ordonnée à l'origine.

La surface spécifique A_{sp} peut être directement calculée de V_m en utilisant la relation suivante :

$$A_{sp} = \frac{P_m V_m}{RT_m} \times 6.023 \times 10^{23} \times \sigma_0 \quad (18)$$

Où P_m et T_m sont la pression et la température du gaz adsorbé, et σ_0 la surface occupée par une molécule. σ_0 peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1.09 \times \left[\frac{M}{6.023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3} \quad (19)$$

Où M est la masse moléculaire du gaz adsorbé, ρ la masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience. Par exemple pour l'azote à -195.8°C , $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$.

I.3.5.b. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie...etc. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires). Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique «sputtering» sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques.

I.3.5.c. Analyse IRTF

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels, et d'envisager leur optimisation en vue d'applications, la technique de spectrométrie Infrarouge est une méthode éprouvée, simple et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique et les propriétés physico-structurales.

*** Principe de l'analyse infrarouge**

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} .

La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

***Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge**

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [147]

I.3.5.d. Indice d'iode

L'indice d'iode est la masse de l'iode (mg d'I_2) adsorbé par un gramme de charbon actif, lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). L'indice d'iode est aussi une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre de 10 à 28 Å . Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface de 4,4 Å^2 , ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å . Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs parce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores).

I.3.5.e. Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène est 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 [148]. Ce dernier donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et méso poreux. La surface occupée par une molécule de bleu de méthylène est de 130\AA^2 [149].

I.3.5.f. Indice du phénol

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L.

Le phénol est utilisé pour simuler certains produits chimiques toxiques dans l'étude de l'adsorption en phase solide-liquide, et ainsi que pour mesurer la porosité du charbon actif.

III.1.5.g. Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par la méthode de Boehm [150]. Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralise seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [151].

Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (pKa = 6,37), le carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25), l'hydroxyde de sodium, le NaOH (pKa = 15,74), et l'éthoxyde de sodium, NaOC_2H_5 (pKa = 20,58)[152]. Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium, les groupes carboxyliques et les lactones, la soude, les groupes phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthoxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de pKa < 20,58 acide extrêmement faible).

III.1.5.h. Point de zéro charge pH_{zpc} (point of zero charge)

C'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle. Il est déterminé par les mesures électrocinétiques (il est alors appelé le point isoélectrique) ou par l'étude de phénomènes de floculation/dispersion qui dépend de la charge nette totale des particules solides en suspension.

Partie I : Références bibliographiques

- [1] Blieffert C., Perraud R. Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets, Paris DeBoeck Université,(2001) pp 102-318
- [2] Desjardins R., Le traitement des eaux, 2e Ed, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, (1997) pp. 1-10.
- [3] Galino, P. Jacques, A. Kalt, Chemosphere, volume 45, issue 6, (2001) pp 997-1005.
- [4] MacKay G, Otterburn MS., Sweeney AG. The removal of colour from effluent using various adsorbents—III. Silica: Rate processes Water Res, 14(1), (1980) pp 15-20.
- [5] G.A. Epling, C. Lin, Chemosphere, volume 46, issue 4, (2002) pp561-570.
- [6] Pokhrel, D, Viraraghavan, T, Treatment of pulp and paper mill wastewater, Sci, Total, Environ, 333 (1-3), (2004) pp 37-58.
- [7] Henze, M, Wastewater treatment-Biological and chemical processes, 3rd ed, Springer 2001.
- [8] Guo, Y, Rockstraw, D.A, Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, Bioresour, Technol, 98, (2007) pp 1513–1521.
- [9] Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D, Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, Carbon, ,39 (2001) pp 1103-1116.
- [10] Girgis, B.S., El-Hendawy, A.-N.A, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, Micropor, Mesopor, Mater, 52, (2002) pp105–117.
- [11] Termoul .M: Préparation et Caractérisation d'un Charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat en Sciences ; Spécialité : Génie des Procédés.Université de Mostaganem, Algérie. Janvier 2009
- [12] Rodriguez, G,Lama, A., Rodriguez R., Jiménez, A., Guillén, R,L., Fernandez-Bolanos,J, , Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, Bioresour, Technol, , 99, (2008) pp 5261–5269.
- [13] Attia, A., Girgis, B.S., FathyRole, N.A, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, Dyes Pigments, ,76 (2008) pp 282 -289.
- [14] El-Hendawy, A.-N.A., Samara, S.E., Girgis, B.S, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, Colloids Surf, A: Physicochem, Eng, Aspects,180, (2001) pp 209–221.

Partie I : Références bibliographiques

- [15] Baquero, M.C., Giraldo, L., Moreno, J.C., Suarez-Garca, F., Martnez-Alonso, A., Tascon,J.M.D, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoricacid, J, Anal, Appl, Pyrolysis, 70, (2003) pp 779–784.
- [16] Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T., Tanada, I, Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee groundsby microwave treatment, J, Colloid, Int, Sci, , 254, (2002) pp 17–22.
- [17] Tsunoda, R., Ozawa, T., J.-I, Ando, Ozone treatment of coal and coffee grounds based active carbons: water vapor adsorption and surface fractal micropores, J, Colloid, Int, Sci, 205, (1998,) pp 265–270.
- [18] Nakamura, T., Tokimoro, T., Kawasaki, N., Tanada, S, Decolorization of acidic dyeby charcoal from coffee grounds, J, Health, Sci, ,49,(2003) pp 520–523.
- [19] Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z, A novel method for production of activated carbonfrom waste tea by chemical activation with microwave energy, Fuel, 87 (2008) pp 3278–3285.
- [20] Valix, M., Cheung, W.H., McKay, G, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, Chemosphere, 56, (2004), pp493–501.
- [21] Laine, J., Calafat, A., Labady, M, Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, Carbon, 27, (1989) pp191–195.
- [22] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.
- [23] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995
- [24] Henri, NOZET, Textiles chimiques Fibres modernes éditions eyrolles, 61,boulevard Saint-Germain – 75005 PARIS.
- [25] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [26] R.Perrin, J.Pscharff, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, (1999), pp 661-679.
- [27] Vander ZeeF.P, « Anaerobic azo dye reduction »,thèse doctorat ;wagening en University, The Netherlands (2002).
- [28] Zille.A, « Laccase Reaction for Textille Application », thèse Doctorat ;University of Engenharia(2005) .

Partie I : Références bibliographiques

- [29] Bizani E., Fytianos K., Poullos I., Tsidiris V., « Photocatalytic decolorization and degradation of dye solution and wastewaters in the presence of titanium dioxide » *J. Hazardous Materials*, 136, (2006) pp 85-94.
- [30] E.Z. Guivarch « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [31] M. Stolte, M. Vieth, Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus what the endoscopist can (and must) see, *Acta Endosc.* 31. (2) (2001) pp 125–130.
- [32] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology *Pharmacol. Rev.* 43 (1991) 109–142.
- [33] K. Winnacker, L. Kucgler, « chimie organique » 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, (1968) pp: 5-17.
- [34] M. Miocque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz, « Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique », Tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, (1982) pp : 211-222.
- [35] J.D. Roberts, M.C. Chserio, « Chimie organique moderne », Interdiction, Paris, 1977.
- [36] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [37] Rehn L. Blasenges chwulste bei Fuchsin-Arbeitern. *Arch Klin Chir* 1895;50:588-600.
- [38] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [39] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.
- [40] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds. *Mutation Research* 465 (2000) pp 11-26.
- [41] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzène CASRN 103-33-3, may 1998.
- [42] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98(2) (1982) pp101-243.
- [43] B. P. Cho, T. Yang, L. R. Blankenship, J. D. Moody, M. Churchwell, F. A. Beland, and S. J. Culp. Synthesis and Characterization of N-Demethylated Metabolites of Malachite Green and Leucomalachite Green, *Chem. Res. Toxicol.*, 16, (2003) pp 285-294.

Partie I : Références bibliographiques

- [44] Fernandes C, Lalitha VS, Rao KV. Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats. *Carcinogenesis*;12 (1991) pp 839–845.
- [45] K.V.K. Rao, Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte cultures by malachite green: a new liver tumor promoter,” *Toxicol. Lett.* 81 (1995) pp 107-113
- [46] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green *Mutation research (506/507)* (2002) pp 55-63
- [47] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, *J. Soc. Dyers Colour* 97 (1981) pp 166-168.
- [48] K. Kwasniewska, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34 (1985) pp323-330.
- [49] J.A. Bumpus, B.J. Brock, *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (1988) pp1143-1150
- [50] W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enz. Microbioal Techn.* 22 (1998) pp 185-191.
- [51] W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, *Mutation Research* 58 (1978) pp269-276.
- [52] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994
- [53] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC*, 114 (1998) pp 38-41.
- [54] R. Ganesh, *Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university*, (1992) p.193.
- [55] M.A. Brown, S.C. Devito, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12(3) (1993) pp 405-414.
- [56] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, *Mutation research (506/507)* (2002) pp55-63.
- [57] Santé Canada, *Chloration de l'eau, votre santé et vous*, mars (1999).
- [58] Santé Canada, *Sous produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD*, Novembre (1999).
- [59] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, *rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada*, 19 (1998) p. 3.
- [60] S. BARCLAY, C. BUCKLEY, « Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group », University of Natal Durban, for the South African. Water Research Commission, 2000.
- [61] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, « The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. Dyes Pigments », 54(2002) pp 67-78.
- [62] Y.J.M. Montgomery, *Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs*, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [63] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25 (1991) pp 499-528.

Partie I : Références bibliographiques

- [64] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) pp1880-1886.
- [65] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31 (1980) pp 33-62.
- [66] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) pp 385-427.
- [67] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99 (2008) pp 6214–6222
- [68] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005
- [69] Julien Reungoat Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zeolites et oxydation par l'ozone .Application au traitement d'effluent aqueux industriels Ph.D. These, Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP, UMR 5504 CNRS/UMR 792 INRA/INSA Toulouse) Ecole doctorale Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)(2007)
- [70] Sips, R. 1948. *J. Chem. Phys.* 16, pp490-495.
- [71] Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2001. 46: pp788-791
- [72] Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa , Jaime Romero-González , Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007) pp 488–492.
- [73] Slejko, F.L. *Adsorption Technology*, Marcel Dekker, New York 1985.
- [74] Suzuki, M. *Adsorption Engineering*, Elsevier, Amsterdam 1990.
- [75] M.PM Whittaker, and Grindstaff, L.I... Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218. (1974)
- [76] Y. Oñal et al., Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, *JHazard. Mater.* (2006), doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.006
- [77] D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra, *Chemosphere* 61 (2005) p 492
- [78] F.N. Arslanoglu, F. Kar, N. Arslan, *J. Food Eng.* 71 (2005) p156
- [79] S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi, C.V. Subbhuraam, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) p 78.
- [80] R.S. Juang, S.H. Lin, C.H. Cheng, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) p 251.

Partie I : Références bibliographiques

- [81] C. Namasivayam, D. Kavitha, *Dyes Pigments* 54 (2002) p 47
- [82] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, H.K. Suhas, J. Hazard. Mater. B 101(2003) p 31
- [83] K. Kadirvelu, C. Karthika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, *Chemosphere* 60. (2005) p1009.
- [84] F.C. Wu, R.L. Tseng, *J. Colloid Interface Sci.* 294 (2006) p 21.
- [85] A. Mittal, J. Mittal, L. Kurup, J. Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. *Hazard. Mater.* 137(1),(2006) pp 591-602.
- [86] Z. Aksu, E. Kabasakal, *Sep. Purif. Technol.* 35 (2004) p 223.
- [87] S. Rajgopal, T. Karthikeyan, B.G. Prakash Kumar, L.R. Miranda, *Chem.Eng. J.* 116 (2006)p 211.
- [88] S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P.R. Varadarajan, C.V. Subburaam, *Bioresour. Technol.* 97 (14) (2006) p1618.
- [89] S. Wang, H. Li, *Dyes Pigments* 72 (3) (2007) p 308.
- [90] G.M. Walker, L.R. Weatherley, *Water Res.* 33 (1999) p1899.
- [91] P.E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [92] Y.S. Ho, G. McKay, *Chem. Eng. J.* 70 (1998) pp 115–124.
- [93] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999)pp 451–465.
- [94] W.J. Weber Jr., J.C. Morris, J. Saint, *Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* 89(1963)p 2.
- [95] Aharoni, C., Sideman, S., Hoffer, E.: Adsorption of phosphate ions by collodion-coated alumina, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1979, 29 (7),pp404–412;
- [96] Low, M.J. D, *Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids*, *Chem, Rev*, 1960, 60, 267.
- [97] Rudzinski, W., Panczyk, T, *The Langmuirian adsorption kinetics revised : a farewell to the XXth century theories*, *Adsorption*, , 8, (2002) pp 23-34.
- [98] Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G, *Adsorption of Ni (II) on clays*, *J, Colloid, Int, Sci, ,* 295, (2006) pp 21-32.
- [99] Chemviron Carbon *Histoire du charbon actif.htm.santé alimentation bio écologie le blog de BRIGITTE LEONET Mai 2006.*
- [100] A. Lambiotte, *Process of continuous carbonation of cellulosic materials.* US Patent # 2, (1942).pp 289,917.
- [101] Benderdouche, N. *Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique*, Ph.D. Thèse, Département de Chimie, Université des Sciences et Technologie d'Oran (USTOMB), Algérie. (2004).
- [102] D, Tondeur . *Combustion et capture de CO₂* 2002-2004.

Partie I : Références bibliographiques

- [103].R.D. Ashford, Ashford's Dictionary of Industrial chemicals. London. Wavelength Publishers, Ltd. (1994).
- [104] Cheng. K.S. Subramanians, C.L. Chakrabarti, and R. Guo,. Adsorption of low level of lead(II) by granular activated carbon, J of Env Sci and health Part A_ Env Sci and Eng and Toxic and Haz Substances Control, 28 (1993) pp 51-71.
- [105] C.L. Teng, and Wang F-S. Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent # 5, (1999) pp 976,984.
- [106] A.Nanane, A.Mekarzia, K.Benrachedi, N.Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee ground chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 journal of Hazardous Mterials,B 119(2005) pp189-194.
- [107] H.M. Mozammel, Marsahiro, O., and SC. B. Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation. Biomass and Bioenergy 22 : (2002) pp 397-400.
- [108] F.J. Rodriguez-Reinoso, and Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An overview. Carbon 30(1992) pp 1111-1118.
- [109] R. Shawabkeh, , Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K.. Activated Carbon feedstock. US Patent # 6, (2001) pp 225,256.
- [110] G.McKay, Am. Dyestuff Reporter 68 29 (1979).
- [111] M.J.B. Evans, Haliop, E., and MacDonald; J.A.F. The production of chemically activated carbon. Carbon 37: (1999) pp 269-274.
- [112] R. Arriagada, Garcai, R., and Reyes, P. Steam and carbon dioxide activation of Eucalyptus globulus charcoal. Journal of Chemical Technology 60: (1994) pp 427-433.
- [113] A. Adachi, Komiyama, T., Tanaka, T., Nakatani, M;, Murugami, R., and Okano, T.. Studies on deffated seed removal efficiency for organochlorine compounds. Journal of Agricultural and food Chemistry. 48 (2000) pp 6158-6162.
- [114] Laila B. khalil. Adsorption Sci and technol., Vol. 17, No9, (1999)
- [115] El-Geundi, M.S., Color removal from textile effluents by adsorption techniques. Water Research 25, (1991) 271–273.
- [116] Namasivayam, C., Prabha, D., Kumutha, M., Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. Bioresource Technology. 64, (1998) pp77–79.

Partie I : Références bibliographiques

- [117] Kannan, N., Sundaram, M.M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes and Pigments*. 1 (1), (2001) pp 25–40.
- [118] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S., Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*. 87 (1), (2003) pp 129–132.
- [119] Guo, Y., Yang, S., Fu, W., Qi, J., Li, R., Wang, Z., Adsorption of malachite green on micro and mesoporous rice husk based activated carbon. *Dyes and Pigments*. 3, (2003) pp 219–229.
- [120] Rajeshwarisivaraj, Namasivayam, C., Kadirvelu, K., Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*. 21, (2001) pp 105–110.
- [121] Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. B92, (2002) pp 263–274.
- [122] Dave, M., Sorption of methylene blue on low-cost sorbents. M.Tech. Thesis, IIT, Kanpur, India 1979.
- [123] Ramprasad, G., Studies on the removal of dye colour from aqueous solutions by adsorption on low cost materials. Ph.D. Thesis, S.V. University, Tirupati, India 1983.
- [124] Namasivayam, C., Kanchana, N., Waste banana pith as adsorbent for colour removal from wastewaters. *Chemosphere*. 2, (1992), 1691–1705.
- [125] Namasivayam, C., Muniasamy, N., G waste orange peel. *Bioresource Technology*. 57, (1996) pp 37–43.
- [126] Karthikeyan, J., Removal of colour from synthetic dye effluents using low-cost materials. *Indian Association for Water Pollution Control, Technical Annuals*-. XV, 14, (1987) pp 6–11.
- [127] Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., Effect of pretreatments of three wastes residues wheat straw, corn cobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource Technology* 2002. 85, (2002) pp 119–124.
- [128] Malik, P.K., Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36. *Dyes and Pigments*. 56, (2003) pp 239–249.
- [129] J.V, Smith. *Min, Soc, am ; Special Paper*. (1963).
- [130] M.M. Tang and Roger Bacon. *Carbon* 2 (1964) pp 211-20.

Partie I : Références bibliographiques

- [131] E.Soltes and T;Elder.pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass. CRC pres, Boca R*9atton, FL, 1981.3
- [133] C.E. Byrne and D.C. Nagle. Carbon 35, N°2 (1997) pp 267-273.
- [134] Mattson, J.S.; Mark, H.B. Activated carbon, surface chemistry and adsorption from solution. New York. Marcel Dekker, Inc. (1971).
- [135] Houghton,F.R.; J.Wildman. Manufacture and uses of active carbon. Chem. Proc. Eng, M (1971).Pp 61-64.
- [136] Strelko V.; Selective Removal OF Heavy Metals Using Novel Active Carbon, Ph.D.Thesis, Departementof Chemical Engineering, Loughborough University1999.
- [137] B.Bestani, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'un plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », thèse de doctorat, (2005).
- [138] Blanco Castro, J.; Bonelli, P.R Cerella, E.G.and Cukierman, A.I. Phosphoric Acid Activation of Agrcultural Residues and Bagsse From Sugar Cane : Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, Industrial and Engineering Chmistry Research, 39, (2000) 4166-4172.
- [139] Omar Bouras. Propriétés adsorbants d'argile pontées: synthèse et caractérisation .Ph,D, thèse E.D.S.T.S, Université de limoges,02-2003.
- [140] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem., 57 (1985), p603.
- [141] Cookson, 1978 ; De Laat, 1988.
- [142] Hélène LE Pape. Etude des propriétés germicides de fibres de carbone activé «Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion ». ph.D , thèse, E.D252.S.T.S, Université de Limoge. S (2003).
- [143] Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-UtrillaChemistry and Physics of Carbon; A series of Advances; volume 27; 4; 227-405; Marcel Dekker, Inc. 2000 ;New Yok, Basel
- [144] Yoshinobu Otake and G. Jenkins. Carbon 31, 1 (1993) pp 109-121.
- [145] H.P. Boehm. Third international conference on carbon black – Mulhouse(F), October (2000) pp 25-26.
- [146] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).
- [147] Méthodes spectroscopique pour la chimie organique, Masson, paris, 1997 pour la traduction francaise.

Partie I : Références bibliographiques

[148] Ecologix Environmental Systems LLC 120 Ansley way Roswell GA 30075. Glossary of terms commonly used with activated carbon.

[149] Meenakshi Goyal, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D, Equilibrium and dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons journal of Carbon Science. Vol. 5(2004), pp. 170-179.

[150] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solutions by surface modified activated carbons. Carbon Science. 5, 170. (2004).

[151] H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok. Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons. Angew. Chem. Int. Ed 3, 669. (1966).

[152] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L.Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. Fuel Processing Technology, 62, (2000) pp 45–52.

Partie II

Adsorption des colorants sur les algues activées

INTRODUCTION

Parmi les méthodes les plus efficaces pour l'élimination des colorants des rejets textiles figure l'adsorption. Elle est d'autant plus intéressante lorsque l'adsorbant est abondant et moins coûteux. Or malgré son prix relativement élevé, le charbon actif est resté depuis longtemps le solide qui a été le plus sollicité au vue de ses capacités d'adsorption très importantes. Plusieurs équipes de recherche ont testé un certain nombre d'adsorbants dans l'élimination des colorants [1, 2, 3]. La préparation des adsorbants performants nécessite une activation chimique par des agents chimiques à une température ambiante [4, 5, 6] ou bien à une température élevée [7].

L'objectif de cette étude consiste en la préparation d'adsorbants à partir de deux algues marines afin d'obtenir un produit trouvant son application dans le traitement des eaux et notamment dans la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Cette partie est divisée en trois chapitres :

Un premier chapitre présentant le matériel utilisé et décrivant le mode de préparation des adsorbants puis décrire le mode de caractérisation texturale et chimique des produits obtenus.

Dans le deuxième chapitre, le traitement chimique appliqué aux deux algues par l'acide chlorhydrique et par le chlorure de calcium, suivi par une caractérisation et une application pour l'élimination de deux colorants en l'occurrence, le vert de Malachite et la Safranine O.

Dans le troisième chapitre : Une activation simultanée des deux algues chimiquement par H_3PO_4 et thermiquement à $600C^\circ$ suivi par une caractérisation et une application pour l'élimination de deux colorants et finalement, la comparaison de leurs performance avec celles du charbon action commercial de Merck.

CHAPITRE I
MATERIEL ET METHODES

Partie II : Chapitre 1. Matériels et Méthodes

II.1. 1. Introduction

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [8].

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des adsorbants à partir de deux algues méditerranéennes l'algue verte « *Ulva actica* » et l'algue brune « *Cytoseira Stricta* » afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile

II.1. 2. Les Algues marines

II.1. 2.1. Définition

Les algues sont des êtres vivants capables de photosynthèse dont le cycle de vie se déroule généralement en milieu aquatique. Elles constituent une part très importante de la biodiversité et la base principale des réseaux trophiques des eaux douces, saumâtres et marines. Diverses espèces sont utilisées pour l'alimentation humaine, l'agriculture ou l'industrie.

Les algues ne constituent pas un groupe évolutif unique, mais désignent toute une série d'organismes pouvant appartenir à des groupes phylogénétiques très différents.

Deux espèces algales ont été choisies pour cette étude il s'agit d'une chlorophycée « *Ulva lactuca* » et une phéophycée « *Cytoseira stricta* ».

En effet, dès le début du mois d'Avril, la cote Mostaganémoise connaît une vaste prolifération de diverses variétés de la biomasse algale. Ce qui a permis de réaliser une bonne cueillette.

II.1. 2.2. *Ulva lactuca* Laitue de mer

Les algues vertes généralement photophyles, existent dans des endroits éclairés et elles disparaissent rapidement avec les profondeurs, elles sont très diversifiées dans les eaux tropicales. Elles réunissent entre 6000 et 7000 espèces, dont le thalle est aplati en lames minces vert foncé à vert clair, riches en matières organiques.

Ulva lactuca, la Laitue de mer, est une algue verte marine, préfère ou exige des eaux riches en nitrates (azote), de l'ordre des *Ulvales* et de la famille des *Ulvaceae*. Elle est formée d'un thalle mince et aplati, souvent lobé, ne comportant que deux couches de cellules possédant chacune un seul chloroplaste (organite contenant de la chlorophylle). Cette lame souple peut varier du vert foncé au vert clair et peut atteindre un mètre de longueur dans des eaux riches en matières organiques (la taille est cependant très variable, généralement entre 20

Partie II : Chapitre 1. Matériels et Méthodes

et 60 cm). L'algue adhère au substrat grâce à un petit disque de fixation, surmonté d'un stipe très court.

Leur durée de vie est de quelques mois, mais on en trouve toute l'année, car ces espèces se renouvellent, surtout au printemps et en été. Elle est localement considérée comme envahissante suite au phénomène d'eutrophisation des eaux.



Figure II.1. L'algue verte « *Ulva Latica* ».

II.1. 2.3. Algue brune

Les algues brunes constituent la majorité des algues échouées sur les côtes rocheuses. Elles sont souvent récoltées pour servir d'engrais. Les algues brunes dont le thalle très ramifié brun à brun vert, a un port de bruyère; elle peut atteindre 40 cm de long. Sa consistance dure et coriace lui permet de résister à l'arrachement et aux chocs des vagues. Très sensible à la pollution on ne la trouve que dans les eaux claires et pures (c'est un bon indicateur biologique).



Figure II.2. L'algue brune «*la Cystoseira stricta*».

II.1. 3. Préparation de l'adsorbant à partir de deux algues marines.

Les adsorbants utilisés sont l'algue brune et l'algue verte, les algues qui sont récoltées à la côte mostaganémoise, sont lavées avec l'eau distillée, séchées à 60 °C pendant une nuit, puis broyées dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours par minute et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains, tamisées pour obtenir des particules dont le diamètre situe entre 0,5 et 1mm. Elles sont testées préalablement, ensuite soumises à diverses méthodes d'activation pour améliorer leur potentiel d'adsorption.

II.1. 3.1. Activation chimique par l'acide phosphorique (H₃PO₄)

Les matériaux sont imprégnés dans un agent déshydratant qui est l'acide phosphorique de concentration massique 20%, pendant 1heure 30 minutes à une température de 170°C. Cette imprégnation est suivie d'une filtration. Après séchage, les matériaux sont pyrolysés à 600°C pendant 3 heures puis lavés avec l'HCl (0,1N) suivis de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à

l'emploi.

II.1. 3.2. Activation chimique Par l'acide chlorhydrique (HCl)

Un échantillon de 5 g de chaque algue lavée, séchée et broyée à une dimension comprise entre 0,5 et 1,0 mm de diamètre puis traitée chimiquement avec 200 mL de HCl (0,1 N) sous agitation pendant 3 heures puis filtrée et lavée avec de l'eau distillée. Le matériau a ensuite subi un séchage à 60°C dans l'étuve pendant une nuit. Le précurseur obtenu subit un deuxième traitement par 800 mL de HCl (0,1 N) avec agitation pendant 3 heures à température ambiante puis filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché à 60°C dans l'étuve pendant 24 heures.

II.1. 3.3. Activation chimique par le chlorure de calcium (CaCl₂)

Un échantillon de 5 g de chaque algue lavée, séchée et broyée de dimension de 0,5 – 1,0 mm de diamètre est traitée chimiquement avec 200 mL de CaCl₂ (0,2 N) sous agitation pendant 24 heures, puis filtré et lavé avec de l'eau distillée chaude jusqu'à élimination du calcium. Le matériau a ensuite subi un séchage à 60°C dans l'étuve pendant une nuit.

II.1. 4. Caractérisations des adsorbants préparés

Avant son application, il est fort souhaitable de caractériser un matériau préparé afin de connaître les groupements fonctionnels à la surface, sa porosité, la surface spécifique...

II.1. 4.1. Caractérisation chimique

II.1. 4.1.a .Le pH du point de charge zéro (pH_{PZC}).

Le pH_{PCZ} est défini comme étant le pH pour le quel il ya absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif.

Une masse de 0.15 mg de chaque adsorbant a été introduite dans une solution aqueuse de NaCl (50 ml à 0,01 mol/L) et le pH a été ajusté à des valeurs initiales successives entre 2 et 12. Les suspensions ont été agitées durant 48h et le pH final a été mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le pH_{PZC} est déterminé à la valeur pour laquelle le pH_{final} est égal au pH_{initial}

II.1. 4.1.b. Analyse FTIR

Pour déterminer les groupements fonctionnels à la surface du charbon actif nous avons choisi l'analyse par infrarouge.

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ entre 1 et 1000 μ m, soit un nombre d'ondes $\nu = (1/\lambda)$ compris entre 1 et 10^{-3} m⁻¹.

* Préparation des échantillons

L'adsorbant est mélangé intimement à une quantité de bromure de potassium de 10 à 100 fois plus élevé dans un mortier en Agathe et puis comprimée dans une presse hydraulique sous vide. Le matériau se transforme sous un flux froid en une tablette transparente, le bromure de potassium n'induit pas de bandes IR additionnelles.

* Spectromètre utilisé

Les spectres d'absorption IR en phase solide ont été enregistrés avec le spectromètre IR Spectroscopy Software (Perkin Elmer). Le domaine de fréquences étudié est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} ce qui permet de caractériser les groupements fonctionnels qui nous intéressent.

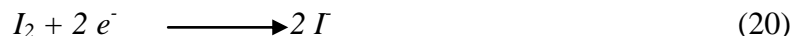
II.1.4.2. Indice d'iode

II.1.4.2.a. Définition

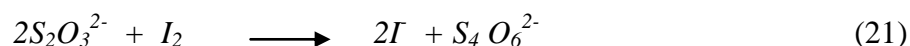
L'indice d'iode fournit une indication sur la micro porosité du charbon. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [9].

II.1.4.2.b. 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 :



L'analyse par iodométrie 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 :



II.1.4.2.c. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. 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 (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière avant son utilisation.

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 concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On

Partie II : Chapitre 1. Matériels et Méthodes

ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge. Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de chaque adsorbant préparé qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm³ de 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 cm³ de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm³ du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm³ du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm³, titrer avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm³ d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et t calculer la molarité du filtrat R selon l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (22)$$

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

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (23)$$

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

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (24)$$

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin de comparer les charbons actifs obtenus avec le charbon actif commercial.

II.1.4.3. Adsorption du bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène constitue un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs.

Dans une série de béchers on a introduit successivement 0,1 g de charbon actif issu des algues activés, avec 25 mL du Bleu de Méthylène de concentration initiale C₀ allant de 100 à

Partie II : Chapitre 1. Matériels et Méthodes

2500 mg/L, le mélange est agité pendant un temps de 2 heures, puis filtré et analysé par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 665$ nm. On calcule ensuite la concentration du bleu de méthylène à l'équilibre par l'équation $A = 0,169 \cdot C$ (obtenue préalablement) et la quantité adsorbée (q_e), puis on applique le modèle de Langmuir.

II.1.4.4. Détermination de la surface accessible au bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. La surface disponible au Bleu de Méthylène est calculée par l'équation suivante :

$$S_{BM} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (25)$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique (m^2/g)

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

N : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$).

S : surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène (119 \AA^2).

M_m : masse molaire du Bleu de Méthylène ($319,86g/mol$).

II.1.4.5. Détermination de l'indice de bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact avec le charbon actif de 30 minutes. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé.

II.1.4.6. Teneur en cendres et taux d'activation (burn-off)

La teneur en cendres est le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. Le contenu en cendres est déterminé selon la norme ASTM D2866-70[10].

On chauffe un creuset vide pendant une heure à une température de 650 °C; puis on pèse le creuset après un passage au dessiccateur pour un refroidissement et enfin on note son poids. Ensuite on pèse $0,1g$ du charbon. On introduit le tout dans le four à 650 °C pendant trois heures; on les pèse puis les remettre au four pendant une heure. On répète plusieurs fois

Partie II : Chapitre 1. Matériels et Méthodes

cette opération jusqu'à ce que la masse soit constante. Le burn-off est représenté en pourcentage (%) massique.

II.1.4.7. Méthode BET

La méthode BET nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150 °C et 300 °C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. L'appareil utilisé est de type *micrometrics ASAP 2000*. Il est utile d'indiquer que par cette méthode, seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbat est prise en compte. L'isotherme d'adsorption de l'azote (à -195 °C) permet d'accéder à la surface spécifique S_{BET} (m^2/g) des matériaux étudiés.

La surface spécifique peut être directement calculée à partir de l'isotherme de BET linéarisée dans la zone d'application. Où P/P_0 , la pression relative est compris entre 0,05 et 0,3.

La méthode standard pour mesurer la surface spécifique d'un adsorbant est basée sur l'adsorption physique d'un gaz sur la surface d'un solide. L'azote est le plus souvent utilisé pour mesurer la surface spécifique, mais si cette surface est trop petite l'argon ou le krypton peuvent être utilisés pour donner une mesure sensible grâce à leurs faibles pressions de vapeur saturantes à la température de l'azote liquide. Souvent une quantité d'azote adsorbée à l'équilibre à son point normal d'ébullition (-195,8°C) est mesurée sur un intervalle de pression sous une atmosphère. Dans ces conditions, plusieurs couches de molécules peuvent être adsorbées les unes sur les autres sur la surface du solide.

L'utilisation des données expérimentales de l'isotherme d'adsorption et l'équation de Brunauer-Emmett-Teller. (BET) sont exploitées pour déterminer le volume de gaz nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire sur la surface de l'échantillon. La quantité adsorbée correspondant à une couche monomoléculaire lorsque le recouvrement est total permet de déterminer la surface spécifique (m^2/g).

II.1.5. Application à l'adsorption

Les colorants que nous avons choisis sont le vert de Malachite et la Safranine. Nous avons ensuite étudié l'élimination de ces polluants par les divers matériaux préparés.

II.1.5. 1. Le vert de Malachite [11].

* Origine

Le vert de Malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique, principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de vert de Malachite provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite.

Il a été employé pour traiter les parasites, les infections fongiques, et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques.

Cependant, en 1992 au Canada, on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de Malachite. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie.

Cependant, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. En 2005, des anguilles et des poissons importés de Chine ont été trouvés à Hong Kong avec des traces de ce produit chimique.

Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du vert de Malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré de pH en chimie. Le vert Malachite possède deux zones de virages, un en milieu très acide et un en milieu très basique.

La structure du vert de Malachite est représentée sur la figure II.3.

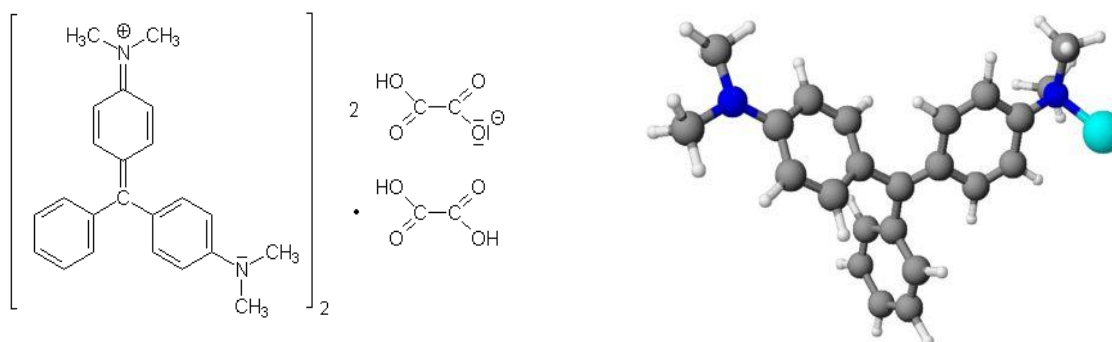


Figure II.3. Structure chimique du vert de Malachite oxalate.

Partie II : Chapitre 1. Matériels et Méthodes

Le vert de Malachite est utilisé comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie. Ils possèdent trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution

Couleurs du vert de Malachite	forme acide jaune	zone de virage 1 pH 0,2 à pH 1,8	forme classique bleu-vert	zone de virage 2 pH 11,5 à pH 13,2	forme basique incolore
-------------------------------	-----------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	----------------------------------

II.1. 5. 2. la Safranine O [12].

La Safranine O est un colorant industriel, solide à l'état poudre de couleur rouge foncé, il appartient à la famille des colorants basiques solubles dans l'eau

La Safranine est employée pour colorer des noyaux rouges dans le histopathologie médical qu'il est employé comme méthode métachromatique pour le cartilage qui est souillé jaune. Le composé de la Safranine devrait être manipulé comme risque sanitaire potentiel. Symptômes liés à l'utilisation :

- Les poussières éventuelles du produit peuvent provoquer une irritation respiratoire à la suite d'une exposition excessive par inhalation. Gorge sèche. Maux de tête.
- Le contact avec la peau cause l'irritation, les symptômes incluent la rougeur et douleur.
- Le Contact avec les yeux Risque de lésions oculaires graves. Vision brouillée.

En cas de contact, rincer immédiatement les yeux ou la peau avec de l'eau pendant au moins 15 minutes. Enlever l'habillement, le laver avant réutilisation, les gants protecteurs et lunettes de sécurité chimique sont indispensables.

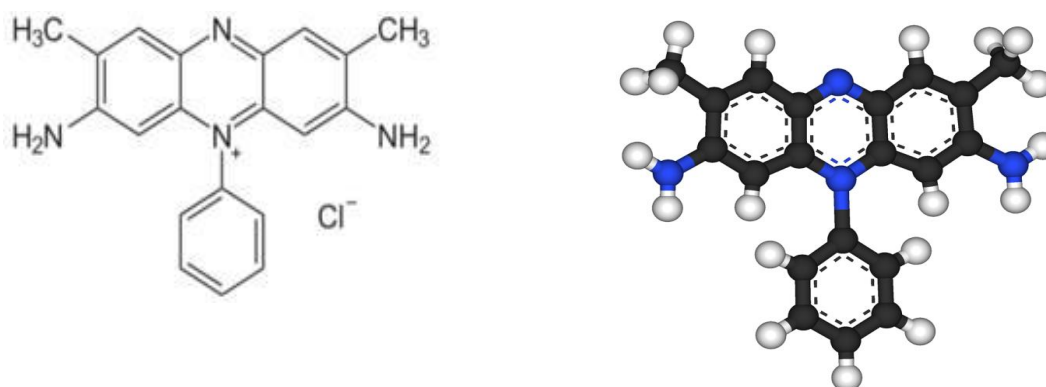


Figure II.4. Structure de la Safranine O

Partie II : Chapitre 1. Matériels et Méthodes

Tableau II.1 : Propriétés physiques et chimiques du vert de Malachite et de la Safranine O.

Propriétés	vert de Malachite	Safranine O
Formule brute	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$	$C_{20}H_{19}N_4Cl$
Masse molaire	927,02g/mol	350.85g/mole
Etat physique	solide	solide
Aspect	poudre	poudre
Odeur	inodore	inodore
Solubilité	très soluble dans l'alcool	dans l'éthanol= 3.41%
Absorbance maximale	615nm	520nm

II.1.5.3. Préparation des solutions

Les solutions aqueuses du vert de Malachite et de la Safranine O de concentrations connues ont été préparées en dissolvant des quantités exactes par pesée dans l'eau distillée.

II.1.5.3.1. Dosage par spectrophotométrie

II.1.5.3.1.a. Etablissement de la courbe d'étalonnage pour le dosage des colorants.

La méthode consiste à préparer d'abord la solution mère I (SMI) de concentration 1000 mg/L à partir de laquelle nous avons préparé une solution mère II (SMII) de concentration 100 mg /L, de cette solution toute une gamme de solutions de chaque colorant le vert de Malachite et de la Safranine O de concentrations bien déterminées a été préparée par dilution à l'eau distillée dans des fioles de 50 mL et ensuite analysée par spectrophotométrie afin de déterminer leurs absorbance qui nous permettra d'établir la courbe d'étalonnage des colorants. Les résultats des absorbances sont regroupés dans les tableaux 1et 2 dans l'annexe A et représentés graphiquement sur les figures II.15 et. II.16.

II.1.5.4. Protocole expérimental d'adsorption

Les paramètres d'adsorption des matériaux préparés ont été déterminés en étudiant l'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O en fonction du temps de contact, de la dose de l'adsorbant, et du pH de la solution [13,14].

Partie II : Chapitre 1. Matériels et Méthodes

II.1.5.4.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'étude de l'adsorption de ces colorants par les algues activées et le charbon actif commercial de Merck en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant–adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu (batch). Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité fixée du vert de Malachite et de la Safranine O depuis leur mise en contact jusqu'à 360 min d'agitation. Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions concernées de concentrations connues. Ces concentrations ont été choisies après balayage de concentration pour tous les adsorbants. Les solutions de ces colorants ont été successivement mises en contact avec 0,1 g de chacun des adsorbants utilisés. Les solutions ont été analysées au bout de 30 min jusqu'à 360 min. La centrifugation en vue de la séparation de l'adsorbant du l'adsorbat a été effectuée à 5000 rpm pendant 15 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000 U/min). Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par spectrophotométrie. Les différents résultats obtenus sont tracés graphiquement sous la forme

$$(C_0 - C_{eq}) / C_0 = f(t) . \quad (26)$$

II.1.5.4.2. Etude la dose de l'adsorbant

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption est la dose du charbon actif qui est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée.

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contenant 25 mL de la solution de chaque colorant successivement on a introduit différentes masses : 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,6 gramme d'algues activées ainsi que le charbon actif de Merck. L'ensemble est agité séparément pendant un temps de contact déterminé précédemment. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

Partie II : Chapitre 1. Matériels et Méthodes

II.1.5.4.3. Effet du pH sur la cinétique d'adsorption par les algues [15].

Parmi les facteurs influençant l'adsorption figure le pH. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [16, 17] ; le pH de la solution a un rôle très important dans l'adsorption.

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 25 mL de solution de chaque colorant de concentration connue ajustée à l'un des pH, dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentration (0,1 N) aux quelles nous avons ajouté une masse optimale d'algue activée (brune et verte) donnée ainsi que le charbon actif de Merck. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

II.1.5.4.4. Isotherme d'adsorption des substances étudiées

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 restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. 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.

II.1.5.4.4.1. 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 batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V \quad (27)$$

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

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

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (L).

Partie II : Chapitre 1. Matériels et Méthodes

Dans cette partie, on étudie les isothermes d'adsorption d'une substance organique sur les quatre charbons actifs proposés. Dans une série de béchers, on a introduit successivement une masse optimale de charbon actif qui est mise en contact avec 25 mL de la solution de concentration initiale connue, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé. Puis le filtrat est analysé et la quantité q_e calculée selon l'équation (27).

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich et Temkin avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation acceptables étant en général supérieur à 0,90. Nous nous intéresserons particulièrement aux isothermes d'adsorption de ces polluants par le charbon actif que nous avons préparé.

II.1.5.4.5. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O sur les charbons actifs à base d'algues marines ainsi que sur le charbon actif de Merck a été déterminée.

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption des deux colorants, des expériences d'adsorption sont réalisées à un pH donné avec des concentrations de polluants étudiés fixes.

Un volume de 25 mL de solution à étudier est mis en contact avec une dose optimale déterminée préalablement. On fait alors varier le temps de contact (5, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, et 480 min) entre les substances à étudier et l'adsorbant. Le pH choisi pour cette étude a été préalablement déterminé.

II.1.5.4.6. Etude thermodynamique

La dépendance de la température du processus d'adsorption est un phénomène complexe. Les paramètres thermodynamiques, comme la chaleur de l'adsorption et l'énergie d'activation jouent un rôle important en prévoyant le comportement d'adsorption et tous les deux dépendent fortement de la température [18].

Les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique.

De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [19, 20, 21, 22]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques par les charbons actifs à base d'algues marines ainsi que le charbon Merck, des flacons contenant 25 mL de solution à étudier de concentration connue aux quelles nous avons ajouté une masse d'adsorbant donné, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

II.1.5.4.7. Effet de la force ionique sur l'adsorption

Des études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut causer une augmentation ou une diminution de l'adsorption des composés organiques. [23,24] L'adsorption peut également être insensible aux variations de la force ionique [25]

L'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, d'adsorbant et de celles des agents employés pour contrôler la force ionique (NaCl, NaNO₃, NaClO₄, CaCl₂) éventuellement leur concentration [26, 27].

Afin d'étudier l'effet de la force ionique sur l'adsorption des deux colorants par les algues activées chimiquement par l'acide phosphorique et le charbon actif de Merck, nous avons ajouté aux mélanges des masses variables de sel (NaCl). Outre cela, il convient de mentionner, que des études thermiques doivent être menées sur ces mélanges. Cela consiste, à suivre en fonction du temps et en absence de support, leur évolution, afin de pouvoir déceler d'éventuelles interactions.

Chapitre 2

Activation chimique des algues

II.2.1. Introduction

Le traitement des algues par des agents chimiques est une méthode facile pour introduire des groupements fonctionnels et pour augmenter la porosité qui peuvent être responsables de l'amélioration du taux d'adsorption des supports solides.

La caractérisation est un paramètre très important pour savoir la performance des supports comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, l'adsorption d'un composé organique sur un solide dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques, notamment le temps de contact, la dose d'adsorbant, la température et le pH du milieu réactionnel.

II.2.2. Caractérisations des adsorbants préparés

II.2.2.1. pH du point de charge zéro pH_{PCZ} .

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. L'adsorption varie selon le pH_{PCZ} . Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{PCZ} correspond à une vitesse d'adsorption plus élevée et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi d'une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau (II-2) et représentés graphiquement sur la figure (II-5).

Tableau II.2 : Détermination des points de charge nulle pour les algues traitées.

Adsorbants	AB+CaCl ₂	AV+CaCl ₂	AB+HCl	AV+HCl
pH_{PCZ}	6,25	6,22	3,30	3,00

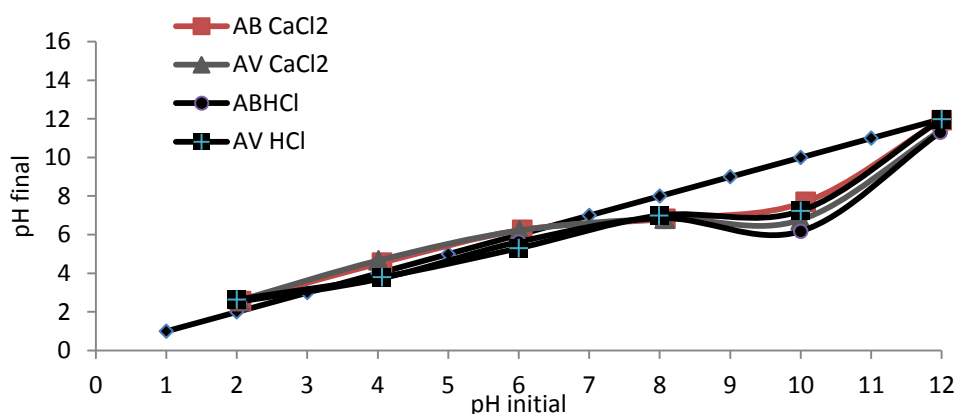


Figure II.5. Détermination des points de charge nulle pour les algues traitées.

Le pH_{PZC} est de 6,25 et 6,22 pour l'algue brune et l'algue verte traitée par le chlorure de calcium respectivement est de 3,3 et 3 pour l'algue brune et l'algue verte traitée par l'acide chlorhydrique. Le traitement chimique des algues marines par l'acide chlorhydrique augmente les groupements fonctionnels acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques).

Si le pH du charbon ($pH > pH_{PZC}$) l'adsorption de substances chargées positivement telles que les colorants cationiques (le vert de Malachite et la Safranine O) est favorisée parce que la surface du matériau est chargée négativement et à la valeur du pH de soluté au-dessous du pH ($pH < pH_{PZC}$), la surface du charbon étant chargée positivement et la substance à éliminer étant chargée positivement, il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte.

II.2.2.2. Analyse IRTF

Cette analyse s'effectue sur des pastilles obtenues en mélangeant le charbon au KBr. Les spectres infrarouges des charbons actifs sont reportés sur les figures suivantes :

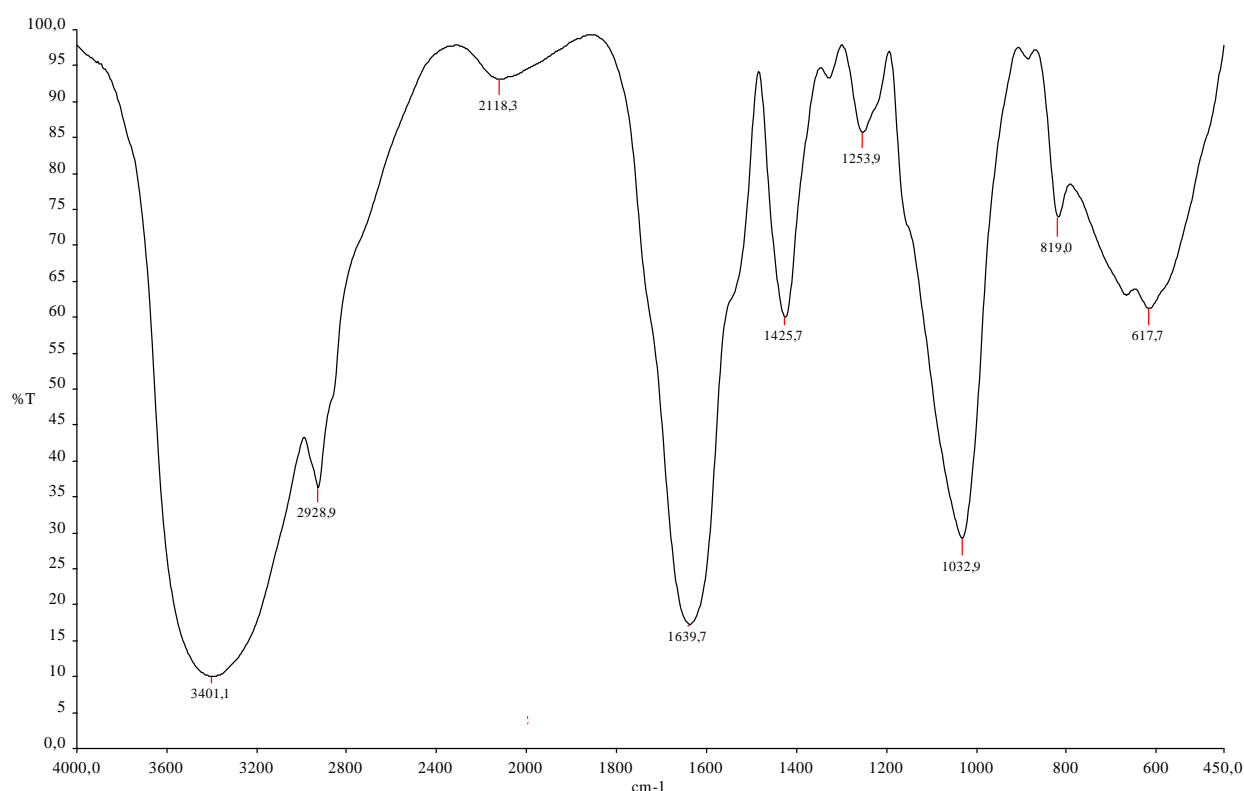


Figure II.6. Spectre infrarouge pour AB à l'état brut.

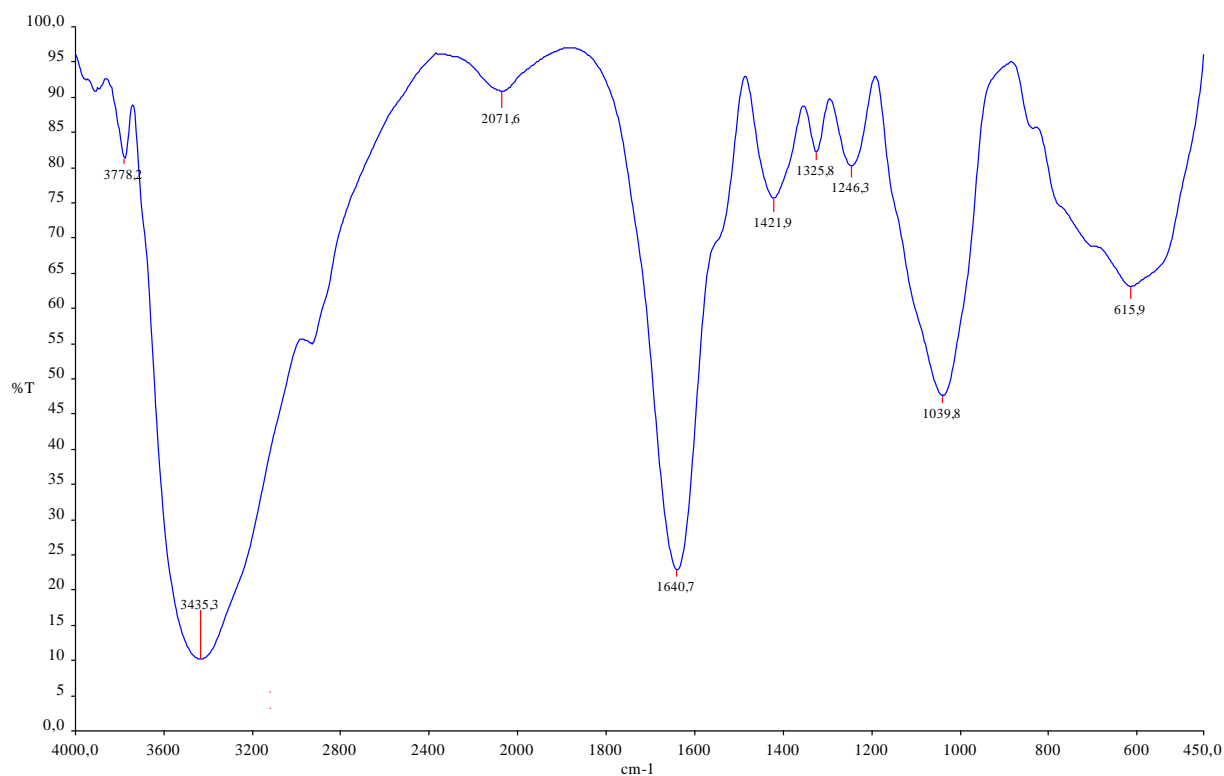


Figure II.7. Spectre infrarouge pour AV à l'état brut.

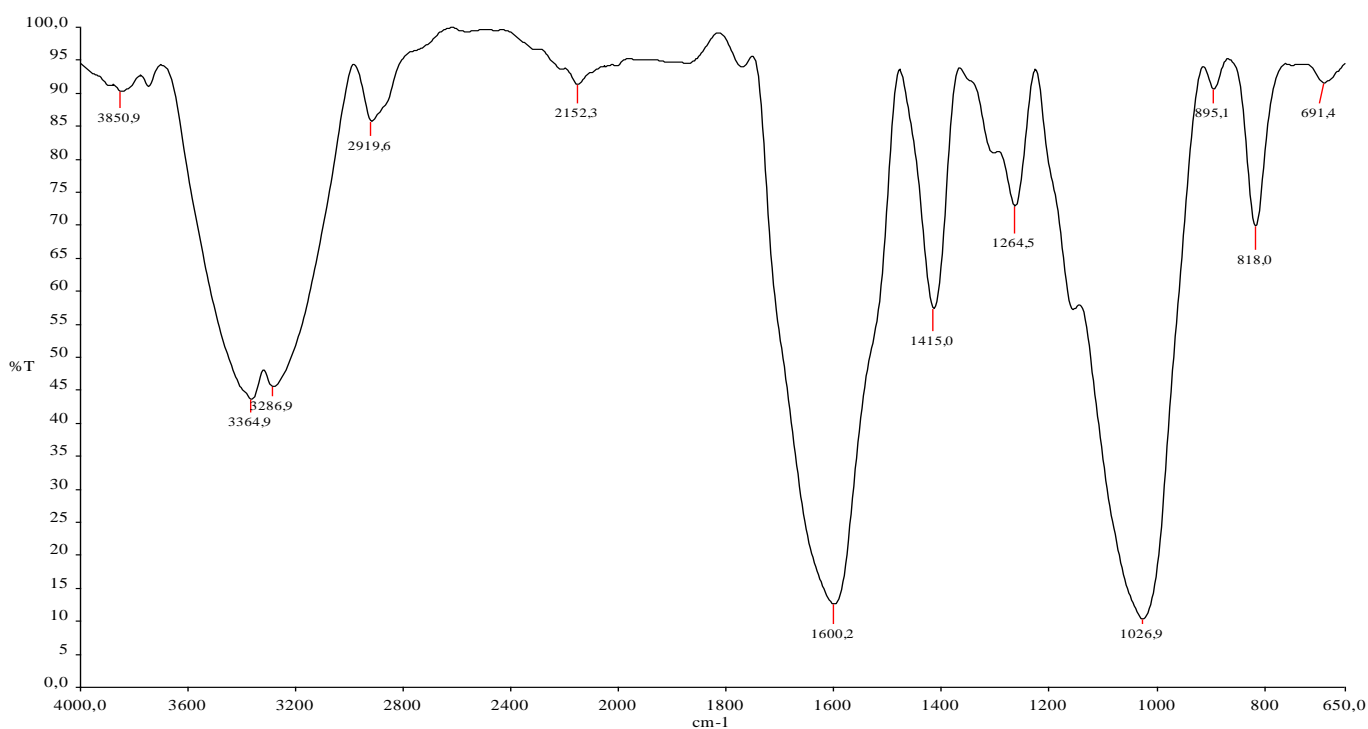


Figure II.8. Spectre infrarouge pour AB traitée par CaCl₂.

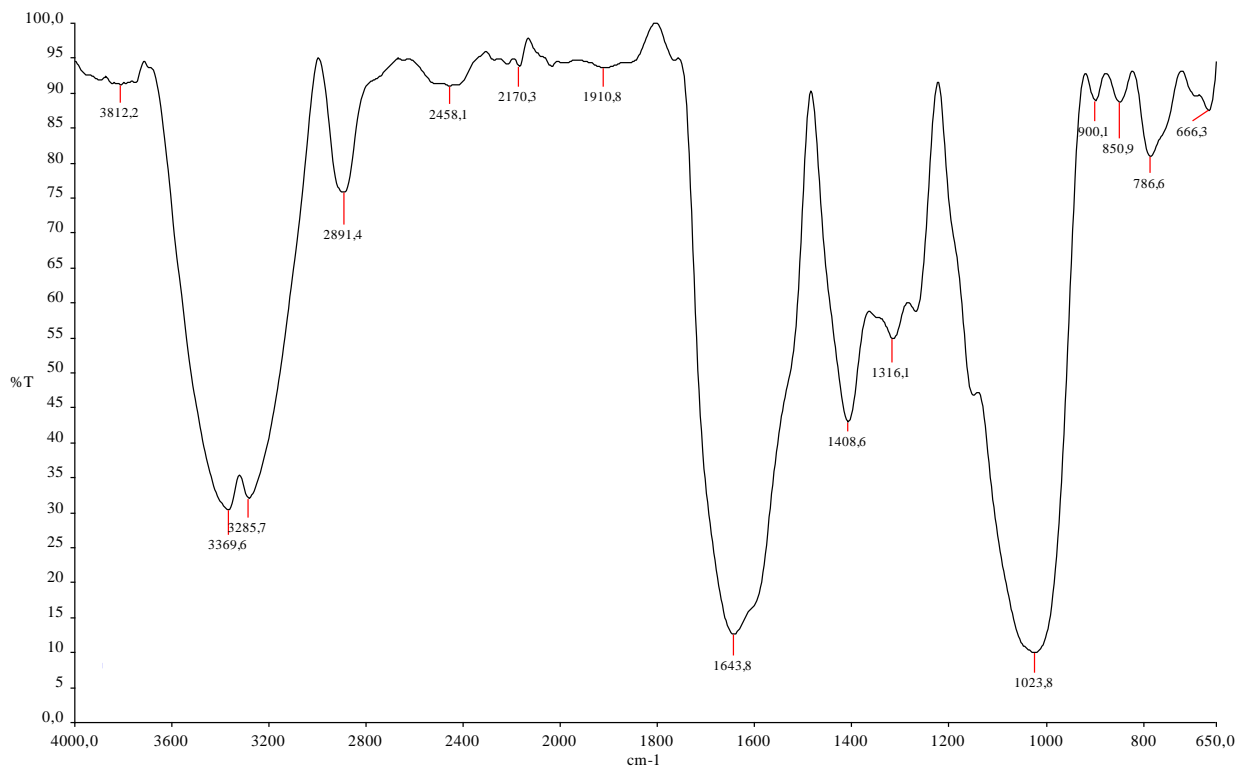


Figure II.9. Spectre infrarouge pour AV traitée par CaCl₂.

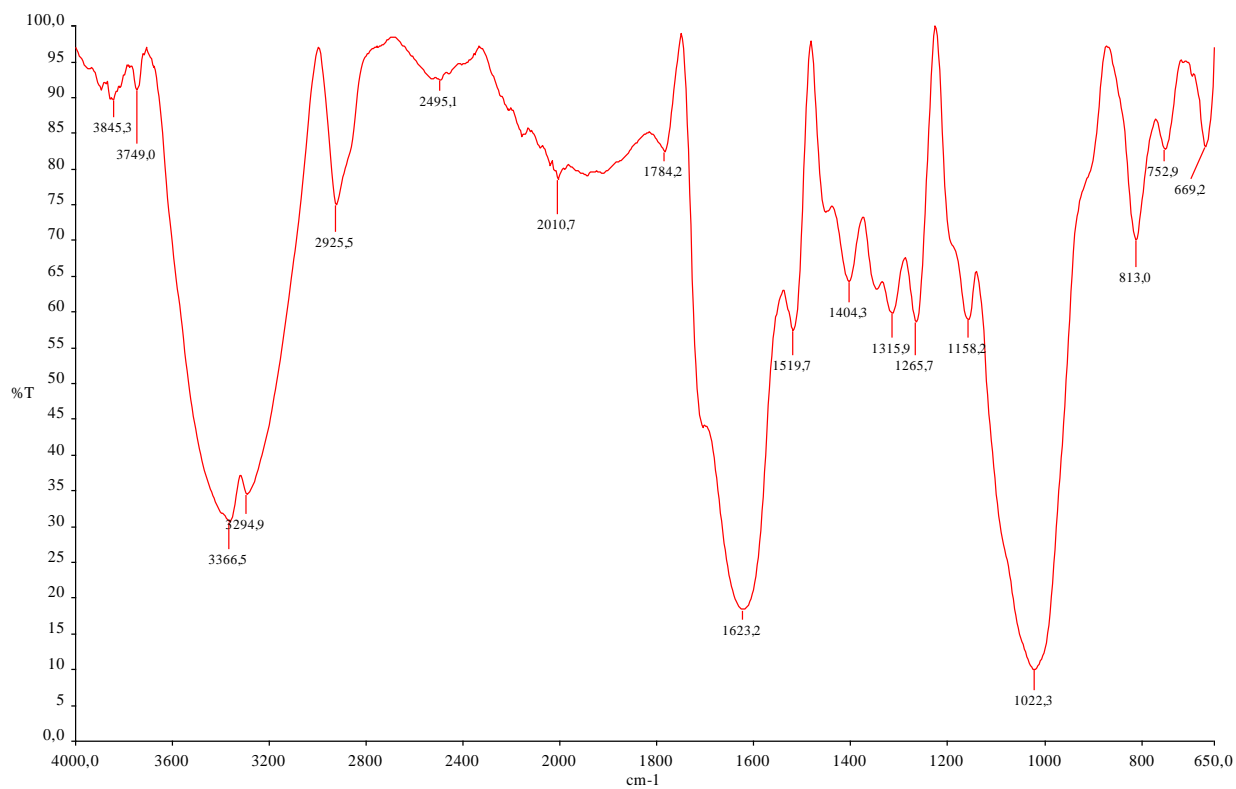


Figure II.10. Spectre infrarouge pour AB traitée par HCl.



Figure II.11. Spectre infrarouge pour AV traitée par HCl.

Les spectres infra-rouge des algues brune et verte à l'état brut présentent une similarité dans les domaines d'adsorption. En effet, dans les domaines $3600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ les pics dominants sont centrés autour de 3430 et 3400 cm^{-1} respectivement. Ces bandes d'absorption sont assez larges et peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons O-H ou aux amines (doublet pour les amines primaires, singlet pour les amines secondaires), et aux interactions entre ces divers éléments.

Dans le domaine $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, deux pics assez nets apparaissent à 1640 et 1623 cm^{-1} pour l'algue brune et l'algue verte respectivement. Ils peuvent être attribués aux vibrations de déformation des amides primaires ou à celles d'élongations de C=O dans les amides secondaires. Autour de 1030 cm^{-1} , deux pics assez nets apparaissent, correspondant probablement aux vibrations d'élongation des liaisons C-O des alcools ou des phénols.

Une large bande d'absorption est observée autour de 615 cm^{-1} pour les deux cas, ce qui peut suggérer l'existence des groupes halogènes (C-X avec X=F, Cl, Br ou I).

Le spectre infrarouge de l'algue brune traitée par CaCl_2 montre une similarité avec celui de l'algue à l'état brut, mais on constate une diminution d'absorption autour de 3400 cm^{-1} , un rétrécissement des bandes à 3364 cm^{-1} et 3280 cm^{-1} pouvant être attribués aux vibrations d'élongation de O-H dans les alcools ou acides carboxyliques. Deux pics assez intenses apparaissent à 1600 cm^{-1} et 1026 cm^{-1} correspondant aux vibrations des amides et des liaisons C-O dans les alcools et les phénols.

Pour l'algue verte activée par HCl, on remarque un spectre plus compliqué avec l'apparition d'une multitude de bandes d'absorption dans les domaines d'analyse. La large bande autour de 3400 cm^{-1} a considérablement diminué mais les pics à 1640 cm^{-1} et 1039 cm^{-1} sont importants et assez nets et correspondent aux vibrations des amides et des liaisons C-O des alcools et des phénols. En de ça de 1000 cm^{-1} apparaissent plusieurs pics notamment à 900 et 843 cm^{-1} pouvant correspondre aux déformations hors du plan des liaisons C-O-H dans les acides carboxyliques et vibrations de balancement des amines.

II.2.2.3. Détermination de l'indice d'iode

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Les indices que nous avons mesurés sont regroupés dans le tableau II.3 et représentés graphiquement sur la figure II.12 sous forme d'histogrammes.

Tableau II.3. Valeurs de l'indice d'iode pour les différents adsorbants.

Adsorbant	Algue brune	Algue verte
Etat brut	133 mg/g	136 mg/g
Traitement par CaCl_2	278 mg/g	261 mg/g
Traitement par HCl	237 mg/g	310 mg/g

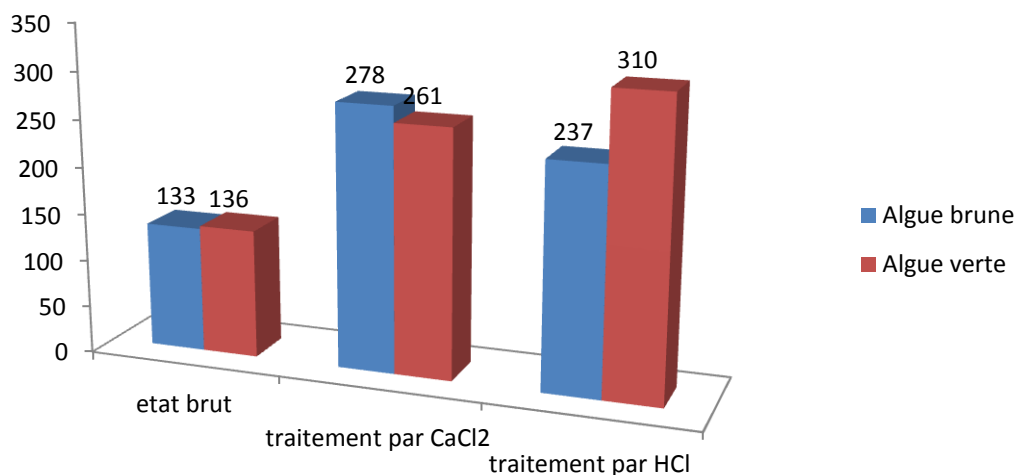


Figure II.12. Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés

Le traitement des algues par l'acide chlorhydrique et le chlorure de calcium a amélioré légèrement la microporosité des adsorbants, la valeur de l'indice d'iode pour l'algue brune a augmenté de 133 mg/g de l'état brut à 237 mg/g pour le traitement par CaCl₂ et à 278 mg/g pour le traitement par HCl. Pour l'algue verte, cet indice a augmenté de 136 à l'état brut jusqu'à 261 et 310 mg/g pour les traitements par CaCl₂ et HCl respectivement.

Ce résultat montre clairement que l'algue verte traitée par HCl présente la valeur d'indice d'iode la plus élevée.

II.2.2.4.. Adsorption du bleu de Méthylène

Les résultats de l'adsorption du bleu de Méthylène par les adsorbants préparés sont regroupés dans le tableau II.4 et représentés graphiquement sur la figure II.13.

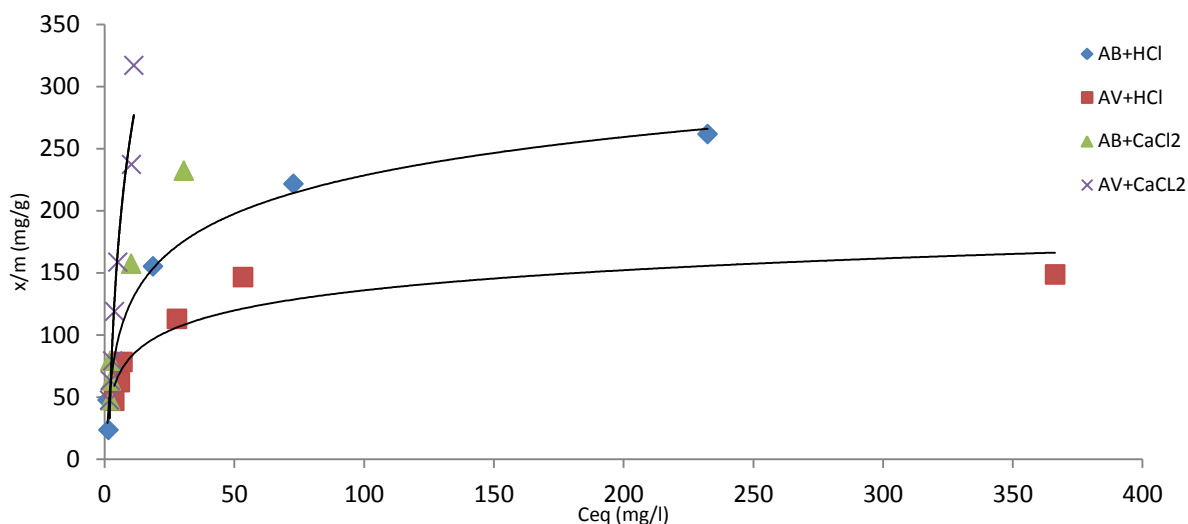


Figure II.13. Isotherme d'adsorption du bleu de Méthylène par les algues traitées.

Tableau II.4 : Paramètres du modèle de Langmuir et de modèle de Freundlich pour l'adsorption du bleu de Méthylène par les algues traitées.

Matériau Activation	Algue brune		Algue verte	
	Equation de Langmuir	Equation de Freundlich	Equation de Langmuir	Equation de Freundlich
à l'HCl	$Y=0,004x+0,0348$ $R^2=0,988$ $b=250\text{ mg/g}$	$Y=0,407x+1,55$ $R^2=0,872$ $n=2,45$	$Y=0,0066x+0,046$ $R^2=0,999$ $b=152\text{ mg/g}$	$Y=0,211x+1,67$ $R^2=0,82$ $n=4,73$
	par CaCl_2	$Y=0,0033x+0,0296$ $R^2=0,975$ $b=303\text{ mg/g}$	$Y=0,355x+1,697$ $R^2=0,843$ $n=2,81$	$Y=0,0003x+0,0349$ $R^2=0,074$ $b=317\text{ mg/g}$

Le modèle de Freundlich décrit parfaitement l'adsorption du bleu de Méthylène par l'algue verte traitée par le chlorure de calcium avec une capacité d'adsorption de 317 mg/g (à partir de l'isotherme d'adsorption du bleu de Méthylène).

Les capacités d'adsorption du bleu de Méthylène par les algues traitées sont classées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Les capacités d'adsorption du bleu de Méthylène par les algues traitées.

Algue brune	x/m (mg/g)	Algue verte	x/m (mg/g)
Traitée par CaCl ₂	303	Traitée par CaCl ₂	317
Traitée par HCl	250	Traitée à l'HCl	152

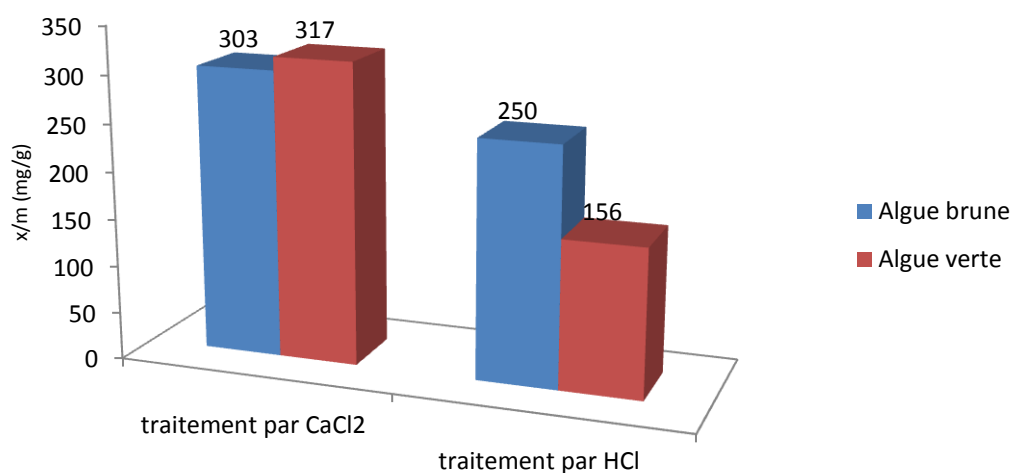


Figure II.14. Les capacités d'adsorption du bleu de Méthylène par les algues traitées.

L'algue brune traitée par le chlorure de calcium et l'acide chlorhydrique adonné une meilleure capacité d'adsorption du bleu de Méthylène, présentent une bonne mésoporosité. Ainsi pour L'algue verte, le traitement par le chlorure de calcium a donné une grande capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène vis-à-vis des autres adsorbants.

II.2.2.5. Détermination de la surface accessible au bleu de Méthylène

Le bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes.

Tableau II.6: Surface disponible au bleu de Méthylène (m^2/g) pour les différents adsorbants.

	S algue brune	S algue verte
Traitée par HCl	560,2	349,56
Traitée par CaCl₂	678,96	710,33

Le traitement par CaCl₂ a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour le bleu de Méthylène) de 710,33m²/g pour l'algue verte et de 678,96 m²/g pour l'algue brune, ce qui est très appréciable. Cependant les valeurs obtenues par le traitement par HCl sont 560,20 m²/g pour l'algue brune et 349,56 m²/g pour l'algue indiquant qu'ils sont de bons adsorbants.

II.2.3. Dosage par spectrophotométrie

II.2.3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage pour le dosage des colorants.

Les informations nécessaires pour le tracé des courbes d'étalonnages sont montrés dans le tableau suivant.

Tableau II.7 : Résultats de la courbe d'étalonnage pour le dosage des colorants.

Colorant	λ (nm)	droite	R²
vert de Malachite	665	A=0,1186 C	0,9978
Safranine O	520	A=0,0457 C	0,9995

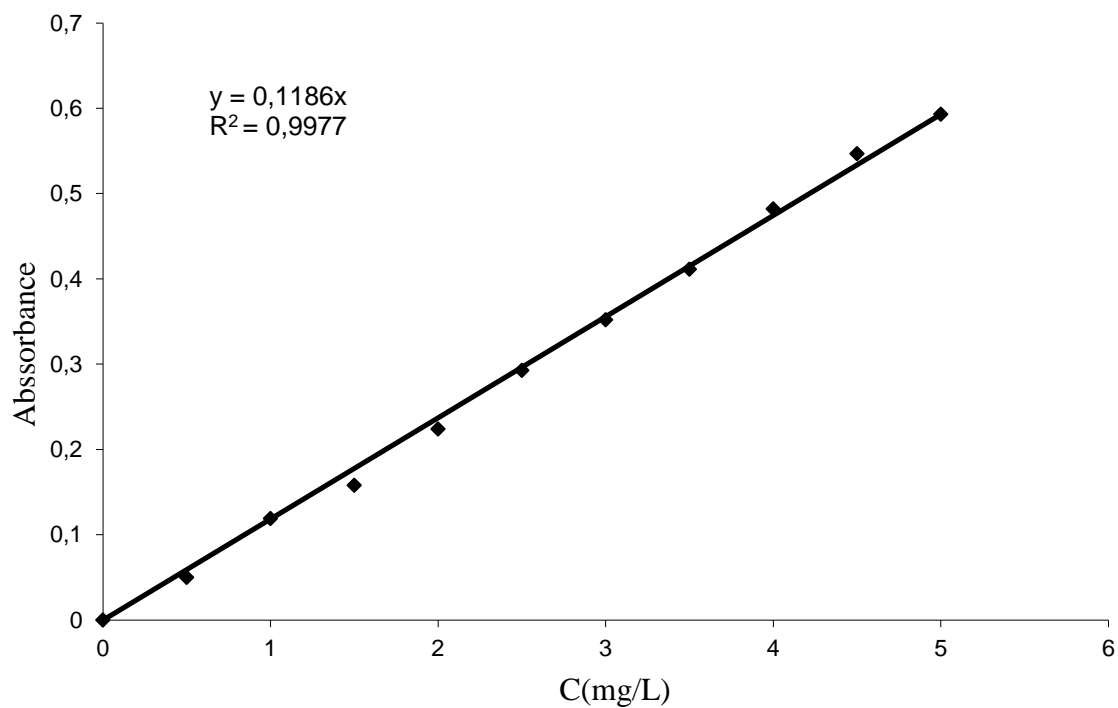


Figure II.15. Courbe d'étalonnage du vert de Malachite.

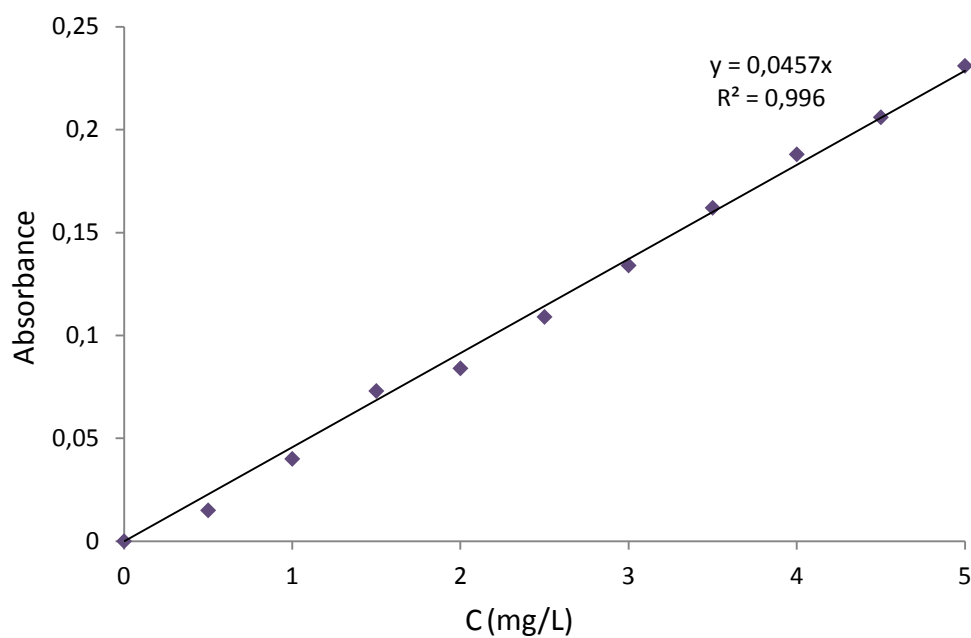


Figure II.16. Courbe d'étalonnage de la Safranine O.

II.2.4. Effet du temps de contact

Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide-solide étudié. Rappelons que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané, mais qu'en réalité dans un adsorbant poreux, c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption, en fait due à la diffusion dans les pores .

Des études similaires ont été rapportées par [28, 29].

Tableau II.8 : Détermination des temps d'équilibre (min) pour l'adsorption des colorants

	Traitement par HCl		Traitement par CaCl ₂	
	Algue brune	Algue verte	Algue brune	Algue verte
vert de Malachite	60	120	120	120
Safranine O	60	60	120	120

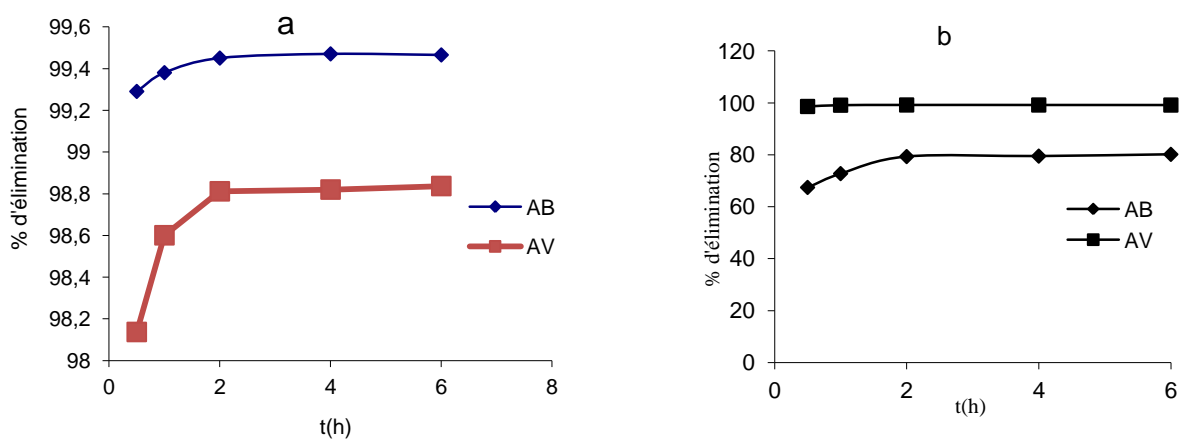


Figure II.17. Temps d'équilibre pour l'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune et l'algue verte(a) traitée par CaCl₂, (b) traitée par HCl.

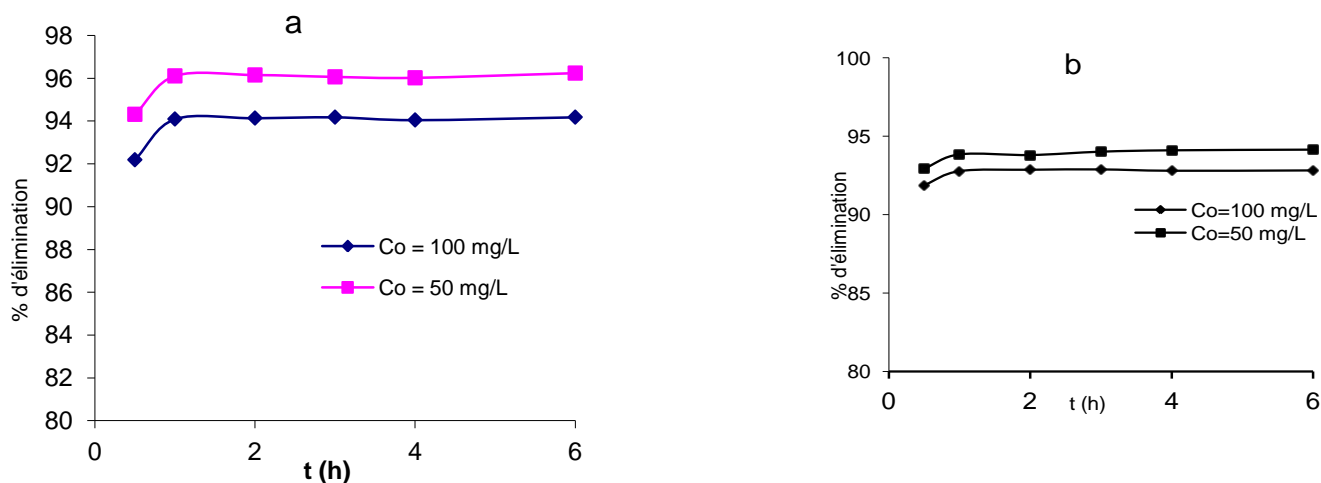


Figure II.18. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de la Safranine O par l'algue brune (a) et l'algue verte (b) traitée par CaCl_2 .

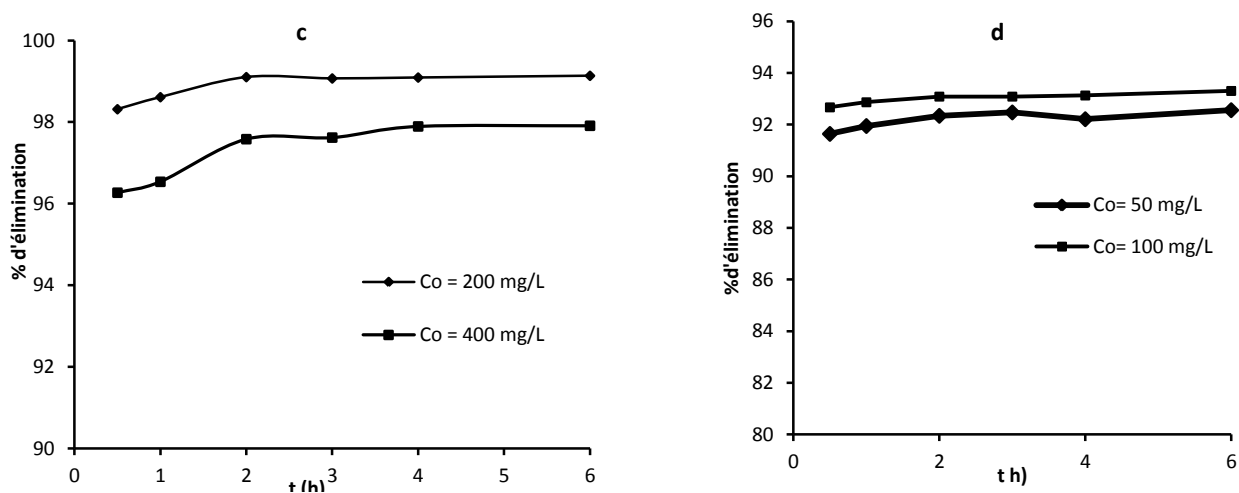


Figure II.19. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de la Safranine O par l'algue brune (c) et l'algue verte (d) traitée par HCl .

On constate d'après les figures II.17, II 18 et II.19 que le pourcentage d'élimination du vert de Malachite augmente avec le temps jusqu'à un palier d'équilibre (à partir de 2 heures) où ce pourcentage ne change plus, ceci s'applique pour les algues traitées par CaCl_2 et pour l'algue brune traitée par HCl. Pour l'algue verte traitée par HCl le palier de saturation obtenu au bout d'une heure.

Pour l'adsorption de la Safranine O le temps d'équilibre est atteint après une heure pour les algues traitées par HCl et de deux heures pour les algues traitées par CaCl_2 . Cette différence s'explique peut-être par les phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption. Pour chaque adsorbant, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations a été considéré.

II.2.5. Etude la dose de l'adsorbant

L'adsorption des deux colorants sur tous les systèmes étudiés avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 24 g/L a été étudiée dans les mêmes conditions. Les figures II.20 et II.21 montrent que le pourcentage d'élimination est différent pour tous les adsorbants et il augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée, les résultats sont représentés dans le tableau II.8.

Tableau II.9 : Détermination des doses (g/L) pour l'adsorption des deux colorants.

	Traitement par HCl		Traitement par CaCl_2	
	Algue brune	Algue verte	Algue brune	Algue verte
vert de Malachite	4	8	8	8
Safranine O	8	4	8	4

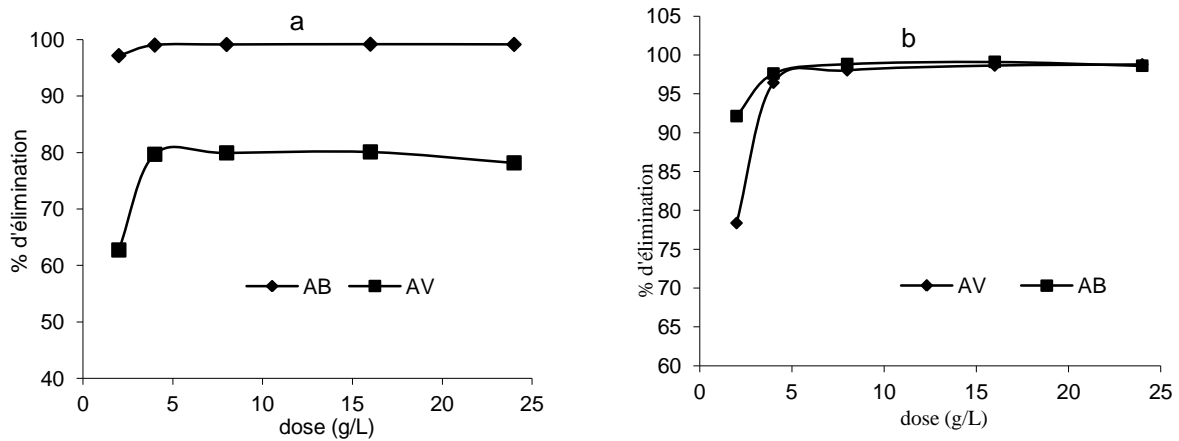


Figure II.20. Effet de la dose sur le pourcentage d'adsorption du vert de Malachite, par les algues traitées (a) par HCl (b) par CaCl₂. (Co=300 mg/L.)

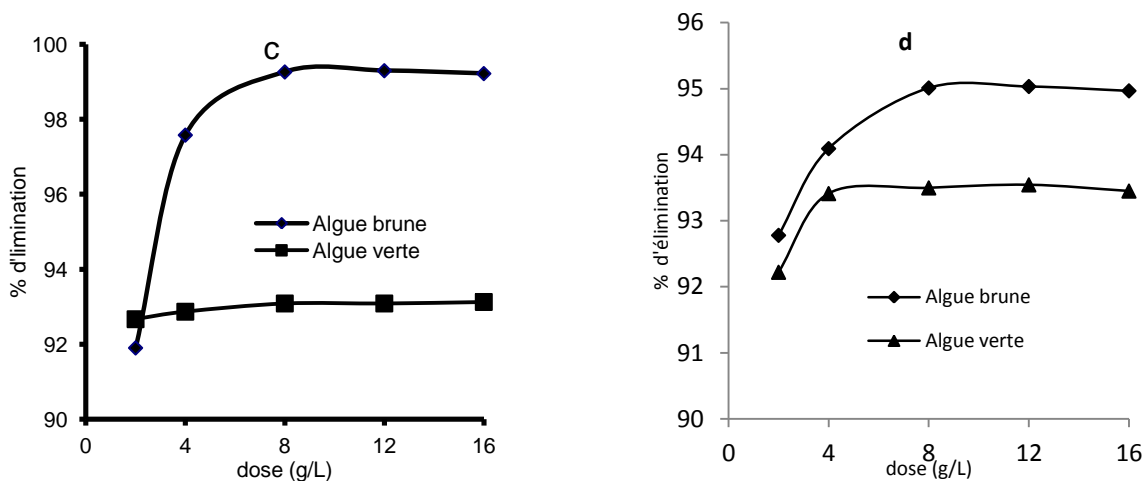


Figure II.21. Effet de la dose sur le pourcentage d'adsorption de la Safranine O, par algues traitées (c) par HCl (d) par CaCl₂. (Co=100mg/L)

II.2.6. Effet du pH sur la cinétique d'adsorption

Parmi les facteurs influençant l'adsorption figure le pH. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [16,17]. Le pH de la solution a un rôle très important dans l'adsorption.

Afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du polluants associé aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH, l'effet du pH de la solution sur l'élimination du deux colorants a été étudié dans des conditions identiques pour les deux algues traitées.

Les résultats d'adsorption en fonction du pH sont représentés graphiquement sur les figures II.22 et II.23

Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [16]. Les études menées par les chercheurs Ray et Castr et al [30] ont montré que les systèmes à base d'algues possédant une charge négative d'où leur affinité pour les cations. Le phénomène d'adsorption pourrait être expliqué par l'interaction électrostatique pure entre la charge négative de l'algue et la charge positive des colorants.

La figure II.22 montre l'influence du pH sur l'adsorption du vert de Malachite par les algues traitées. Le pH de la solution n'a pas une grande influence sur le taux d'adsorption et le meilleur pourcentage d'élimination 99,29% est obtenu à la valeur du pH de 4 pour l'algue brune et une valeur de 87,77% pour un pH de 6 pour l'algue verte traitée par l'acide chloridrique.

Pour les algues traitées pour le chlorure de calcium, le pH 4 présente le meilleur pourcentage d'élimination.

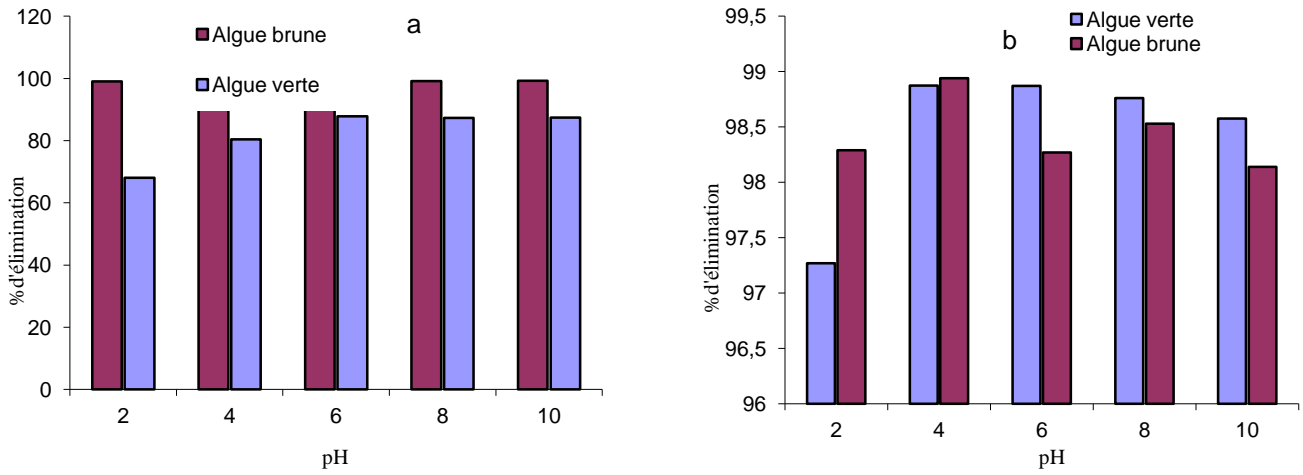


Figure II.22. Effet du pH sur l'adsorption du vert de Malachite par les algues traitées(a) par HCl (Co=100mg/L) (b) CaCl₂ (Co=300 mg/L).

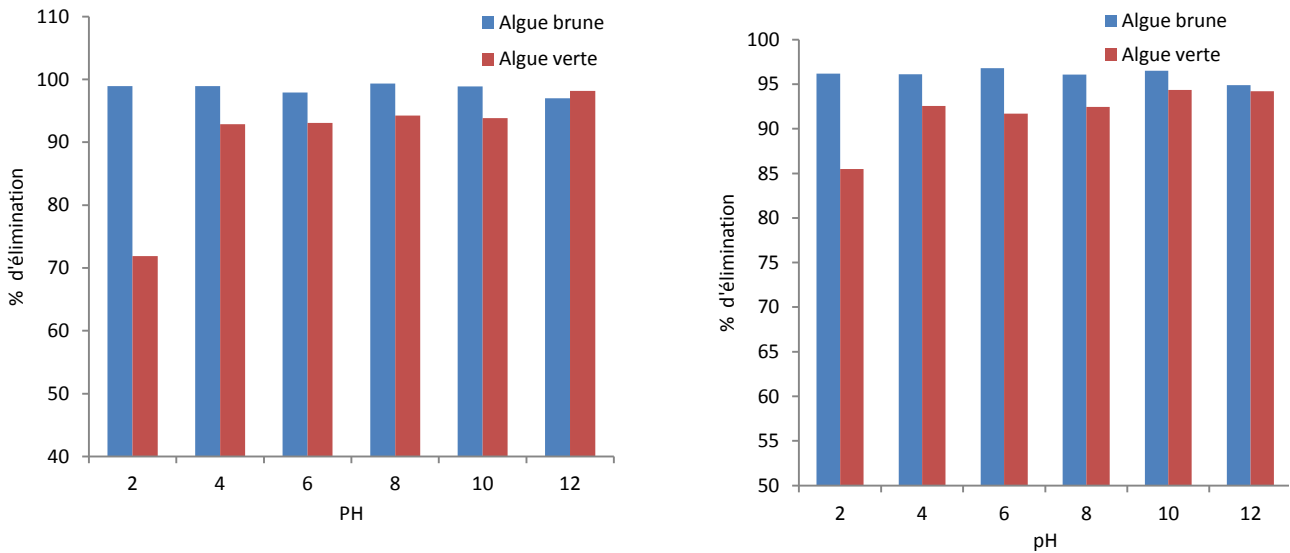


Figure II.23. Effet du pH sur l'adsorption de la Safranin O par les algues traitées(c) par HCl (Co=100mg/L) (d) CaCl₂ (Co=300 mg/L).

Pour la Safranine O la Figure II.23 montre que le pH 6 présente les meilleurs pourcentages d'élimination de 96,81% et de 94,88 % du colorant pour l'algue brune et l'algue verte traitée par le chlorure de calcium respectivement . Le pH de la solution n'a pas une influence sur L'élimination de la Safranine O par l'algue brune traitée par le HCl .Pour l'algue verte un pH 8 présente un taux d'élimination élevé 99,32%.

II.2.7. Effet de la température sur le processus d'adsorption.

Nous avons étudié l'influence de la température sur l'adsorption des deux colorants

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption [31] Les tableaux II.9 et II.10 regroupent les résultats de l'effet de la température sur les quantités adsorbées du vert de Malachite et de la Safranine O.

Tableau II.10 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du vert de Malachite par les algues.

Adsorbant		Algue brune			Algue Verte		
Température (°K)		298	303	313	298	303	313
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$		3,36	3,30	3,19	3,36	3,30	3,19
Traitement HCl	Céq (mg/L)	12,83	10,21	6,90	3,41	2,22	0,56
	Taux d'élimination (%)	95,72	96,60	97,70	98,86	99,26	99,81
	LnK _d	3,11	3,35	3,75	4,47	4,90	6,27
Traitement CaCl ₂	Céq (mg/L)	2,34	1,54	0,82	4,35	4,16	3,79
	Taux d'élimination (%)	98,83	99,23	99,59	98,55	98,61	98,74
	LnK _d	4,43	4,86	5,50	4,21	4,28	4,40

Tableau II.11: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Safranine O par les algues.

Adsorbant		Algue verte			Algue brune		
Température (°K)		298	303	313	298	303	313
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$		3,36	3,30	3,19	3,36	3,30	3,19
Traitement HCl	Céq (mg/L)	5,32	4,89	3,75	6,26	5,78	4,31
	Taux d'élimination (%)	97,34	97,56	98,13	98,96	99,04	99,28
	$\ln K_d$	3,60	3,69	3,96	4,55	4,63	4,93
Traitement CaCl ₂	Céq (mg/L)	5,71	5,36	4,47	2,34	2,54	3,04
	Taux d'élimination (%)	94,29	94,64	95,53	97,66	97,46	96,96
	$\ln K_d$	2,80	2,87	3,06	3,73	3,65	3,46

La température n'a pratiquement pas d'effet sur l'adsorption du vert de Malachite par l'algue verte traitée par CaCl₂, alors que l'augmentation de la température favorise la rétention de ce colorant par les autres adsorbants étudiés. En revanche, l'augmentation de la température a amélioré les capacités d'adsorption de la Safranine O par l'algue brune traitée par HCl, et CaCl₂, et par l'algue verte traitée par HCl.

Cette différence peut être due à la nature des interactions entre chaque colorant et la nature des adsorbants étudiés. Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention.

Les tracés du $\ln K_d$ en fonction $1/T$ présentés dans les figures II.24 et II.25 donne des droites de pente $-\Delta H/R$, et une ordonnée à l'origine $\Delta S/R$. Les valeurs obtenues sont présentées dans les tableaux II.11 et II.12.

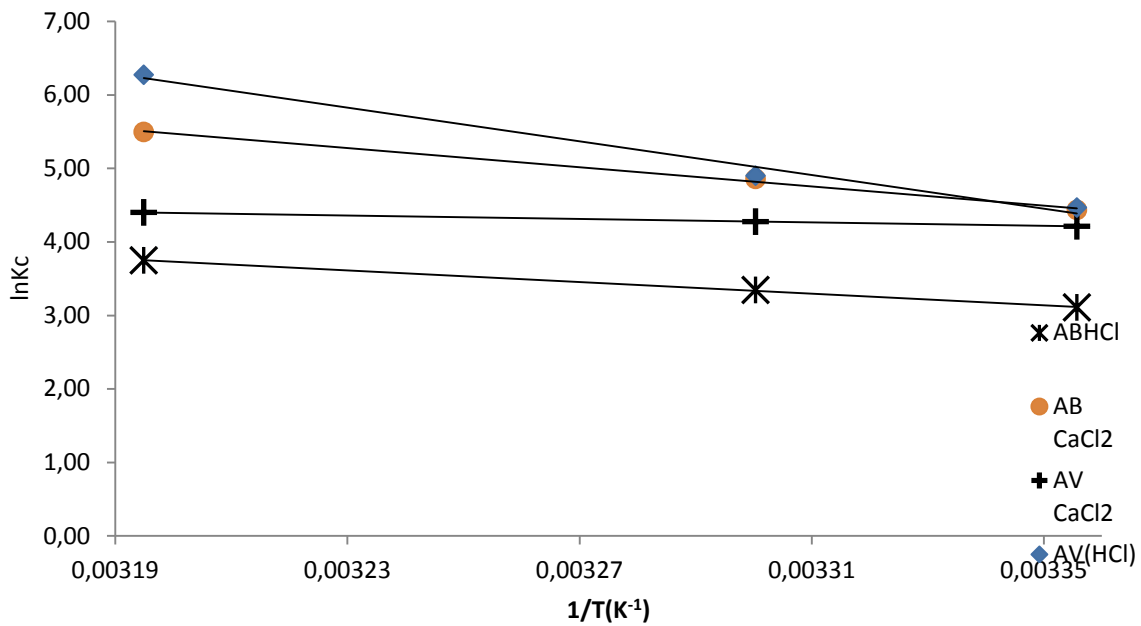


Figure II.24. Effet de la température sur l'adsorption du vert de Malachite

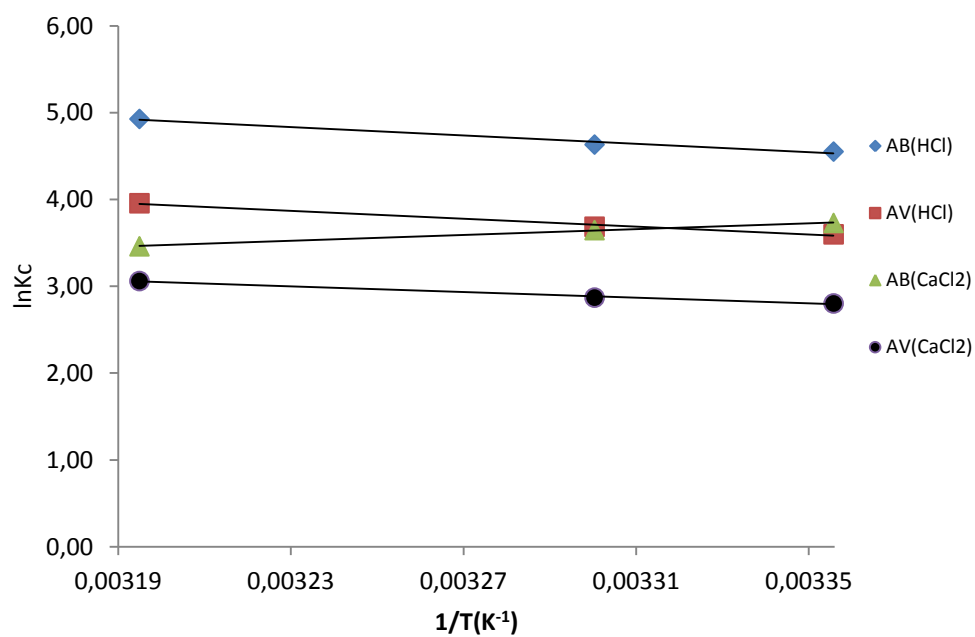


Figure II.25. Effet de la température sur l'adsorption de la Safranine O.

Tableau II.12 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du vert de Malachite par les algues.

Adsorbants	Traitement	Equation	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K $^\circ$)
			298K $^\circ$	303K $^\circ$	313K $^\circ$		
Algue brune	HCl	Y=-3958,9x+16,4 R ² =0,999	-7,70	-8,43	-9,75	39,91	0,136
	CaCl ₂	Y=-6523,9x+26,351 R ² =0,996	-10,99	-12,24	-14,30	54,24	0,219
Algue verte	HCl	Y=-11468x+42,869 R ² =0,987	-11,07	-12,34	-16,32	95,35	0,356
	CaCl ₂	Y=-1174,2x+8,1517 R ² =0,999	-10,44	-10,77	-11,45	9,76	0,068

Tableau II.13 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la Safranine O par les algues

Adsorbants	Traitement	Equation	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/molK $^\circ$)
			298K $^\circ$	303K $^\circ$	313K $^\circ$		
Algue brune	HCl	Y=2399,3x+12,583 R ² =0,98	-11,28	-11,67	-12,83	19,95	0,105
	CaCl ₂	Y=1684x-1,916 R ² =0,998	-9,24	-9,19	-9,01	-14,00	-0,016
Algue verte	HCl	Y=22713x+11,206 R ² =0,988	-8,92	-9,29	-10,30	18,88	0,093
	CaCl ₂	Y=-1632,6+8,27 R ² =0,992	-6,95	-7,23	-7,97	13,57	0,069

La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs indique la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption [32,33]. L'augmentation de l'adsorption des colorants avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est endothermique ($\Delta H > 0$)

L'augmentation de la température favoriserait la mobilité des ions des colorants. Elle permettra aussi aux molécules du colorant de pénétrer plus loin [34, 35]. Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels sur la surface des adsorbants et les molécules adsorbées (qui devrait augmenter avec l'augmentation de la température). Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores [36].

En général la variation de l'enthalpie due à la chimisorption est de 40 à 120 kJ/mol. Elle est plus importante que celle due à la physisorption (< 40 kJ/mol). Numériquement, il apparaît que l'adsorption de la Safranine O est à la limite de nature physique ($\Delta H < 40$ kJ/mol).

Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour l'algue brune traitée par CaCl_2 et l'algue verte traitée par HCl confirment que les interactions avec le vert de Malachite sont de nature chimique ($\Delta H > 40$ kJ/mol) et donc une adsorption chimique.

La diminution de la capacité d'adsorption de la Safranine O par quelques adsorbants avec la température est due au relevé de l'étape de désorption dans le mécanisme de l'adsorption indiquant que le processus est exothermique. Il est connu que, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces adsorptives entre les sites actifs des adsorbants et les molécules du colorant, et aussi entre les molécules du colorant adjacentes sur la phase adsorbée [37].

La valeur de l'entropie obtenue est positive, indiquant une augmentation en raison de l'adsorption. Ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat avant que l'adsorption se produise, les ions des colorants près de la surface des adsorbants sont dans un état plus ordonné.

II.2.8. Isotherme d'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O par les algues traitées.

Les isothermes d'adsorption mesurées à température ambiante. Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O sur les algues traitées chimiquement, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir de Freundlich et de Temkin. Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en terme de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante :

$$R_L = 1/(1 + k_L C_o) \quad (28)$$

k_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.mg⁻¹). C_o est la concentration initiale maximale en corps dissous «colorant» (mg.L⁻¹). L'adsorption est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations d'isotherme. Les paramètres et le coefficient de corrélation (R^2) sont récapitulés dans les tableaux II.13 et II.14.

L'accroissement de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale est du au fait qu'en présence d'une concentration élevée en adsorbat (masse en adsorbat élevée), les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbant deviennent nettement plus élevées comme l'affirment aussi Martin et al [38] et Kifuani et al [13], Il y a donc un effet de masse. Plus la masse de soluté en solution est élevée plus grande est l'adsorption du soluté sur le charbon actif [39].

Les figures II.26 aux II.29 représentent les isothermes d'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O par les deux algues traitées par HCl et par CaCl₂, elles montrent que tous les adsorbants étudiés ont presque un comportement similaire. Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée de chaque colorant augmente en fonction de la concentration à l'équilibre, ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide.

La présence d'un palier stable montrant la capacité limite d'adsorption des charbons actifs. Les figures montrent que cette capacité d'adsorption de chaque colorant dépend fortement de la nature des adsorbants utilisés.

L'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune traitées par l'acide chlorhydrique et par le chlorure de calcium suit parfaitement le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation 0,99 ainsi que l'algue verte traitées par l'acide chlorhydrique avec des capacités d'adsorption respectivement de 178,57-103-188,68 mg/g, pour le modèle de Freundlich les coefficients de corrélation sont entre 0,88 et 0,96 pour les adsorbants étudiés.

Ces isothermes sont de type L dans la classification de Giles et al. [40, 41]. Ce type d'isothermes est associé habituellement à une adsorption ionique en solution (par exemple, cations du métal et colorants ioniques) avec une faible compétition avec les molécules du solvant [42], les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption du vert de Malachite sur les systèmes étudiés est favorable.

Le modèle de Freundlich décrit bien l'adsorption du vert de Malachite par l'algue verte traitée par le chlorure de calcium ($R^2 = 0,96$). Ce résultat suggère que le vert de Malachite est adsorbé de différentes manières, généralement ce type d'isotherme résulte de la prédominance des interactions fortes entre l'adsorbant et l'adsorbé [43].

Le modèle de Temkin décrit bien l'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune ($R^2 = 0,94$) pour le traitement des deux algues par HCl ($R^2 = 0,96$) et pour le traitement par CaCl_2 , et décrit l'adsorption de la Safranine O par un coefficient de corrélation supérieur de 0,90.

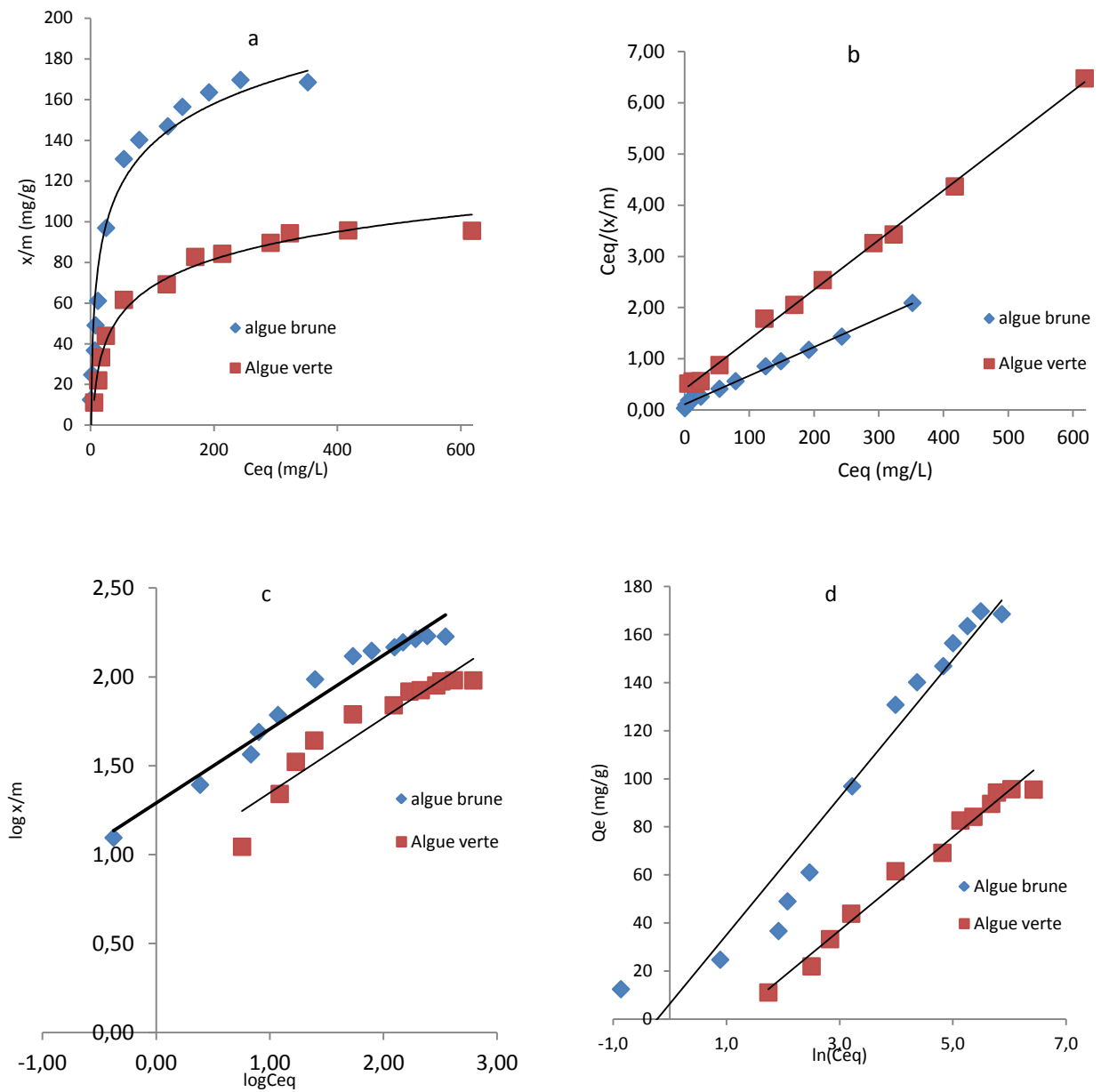


Figure II.26. Isotherme d'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune et l'algue verte traitées par l'acide chlorhydrique 0,1 mol/L. (a) Représentation non linéaire du modèle de Langmuir (b) Représentation linéaire du modèle de Langmuir (c) Représentation du Freundlich (d) Représentation linéaire du modèle de Temkin.

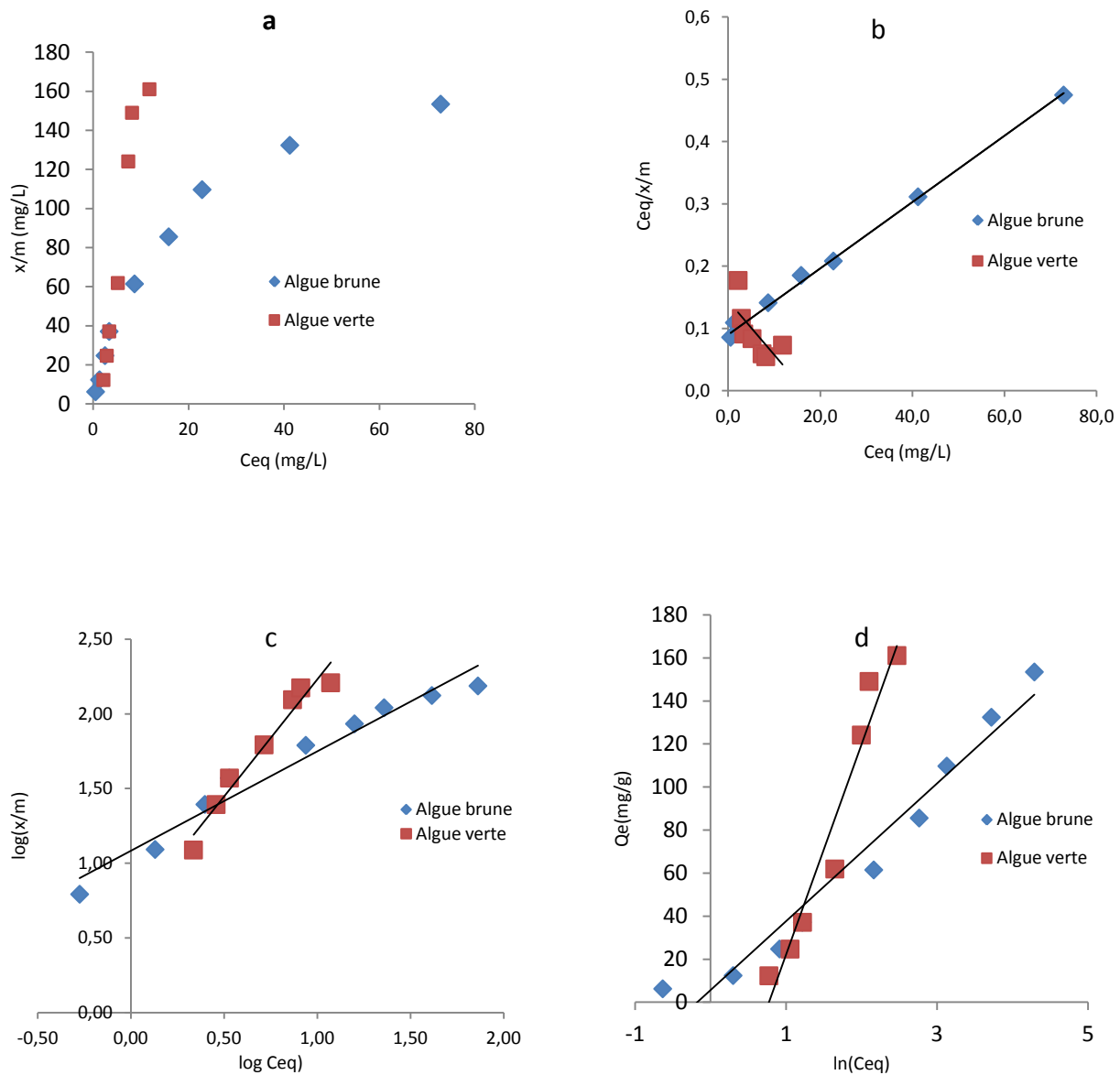


Figure II.27. Isotherme d'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune et l'algue verte traitées par CaCl_2 (a) Représentation non linéaire du modèle de Langmuir(b) Représentation linéaire du modèle de Langmuir(c) Représentation linéaire de Freundlich(d) Représentation linéaire du modèle de Temkin.

Tableau II.14 : Résultats des isothermes d'adsorption du vert de Malachite par les algues traitées.

Adsorbants	Traitement	Equation de Langmuir	Equation de Freundlich	Equation de Temkin
Algue brune	HCl	$Y = 0,0056x + 0,1088$ $R^2 = 0,99$, $b = 178,57 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,051, R_L = 0,0114$	$Y = 0,4157x + 1,29$ $R^2 = 0,96$, $n = 2,40$ $K = 19,50$	$Y = 28,633x + 6,3086$ $R^2 = 0,94$ $B = 28,633$ $A = 1,24$
	CaCl ₂	$Y = 0,0053x + 0,0898$ $R^2 = 0,99$, $b = 188,68 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,059, R_L = 0,0128$	$Y = 0,6657x + 1,08$ $R^2 = 0,96$ $n = 1,5$ $K = 12,11$	$Y = 32,006x + 5,6679$ $R^2 = 0,96$ $B = 32,006$ $A = 1,19$
Algue verte	HCl	$Y = 0,0097x + 0,4065$ $R^2 = 0,99$, $b = 103 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,024, R_L = 0,04$	$Y = 0,4207x + 0,9279$ $R^2 = 0,90$, $n = 2,38$ $k = 8,47$	$Y = 19,453 - 21,492$ $R^2 = 0,98$ $B = 19,453$ $A = 0,33$
	CaCl ₂	$Y = -0,0087x + 0,1445$ $R^2 = 0,50$	$Y = 1,5665x + 0,6651$ $R^2 = 0,96$, $n = 0,79$, $K = 4,62$	$Y = 97,803 - 75,853$ $R^2 = 0,95$ $B = 97,803$ $A = 0,46$

Tableau II.15 : Résultats des isothermes d'adsorption de la Safranine 0 par les algues traitées

Adsorbants	Traitement	Equation de Langmuir	Equation de Freundlich	Equation de Temkin
Algue brune	HCl	$Y = 0,0036x + 0,116$ $R^2 = 0,99$, $b = 277 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,031, R_L = 0,012$	$Y = 0,3439x + 1,5645$ $R^2 = 0,99$, $n = 2,90$ $K = 36,68$	$Y = 37,866x + 17,716$ $R^2 = 0,93$ $B = 37,866$ $A = 1,59$
	CaCl ₂	$Y = 0,002x + 0,0769$ $R^2 = 0,84$, $b = 500 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,026, R_L = 0,015$	$Y = 0,7108x + 1,2837$ $R^2 = 0,99$ $n = 1,4$ $K = 19,21$	$Y = 16,323x + 19,613$ $R^2 = 0,98$ $B = 16,323$ $A = 3,32$
Algue verte	HCl	$Y = 0,0034x + 0,0975$ $R^2 = 0,99$, $b = 294 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,034, R_L = 0,023$	$Y = 0,394x + 1,5075$ $R^2 = 0,94$, $n = 2,5$ $k = 32,17$	$Y = 49,654x - 16,327$ $R^2 = 0,98$ $B = 49,654$ $A = 0,72$
	CaCl ₂	$Y = -0,0014x + 0,1952$ $R^2 = 0,47$	$Y = 1,3625x + 0,3482$ $R^2 = 0,98$, $n = 0,73$, $K = 2,22$	$Y = 261,73x - 528,15$ $R^2 = 0,73$ $B = 261,73$ $A = 0,13$

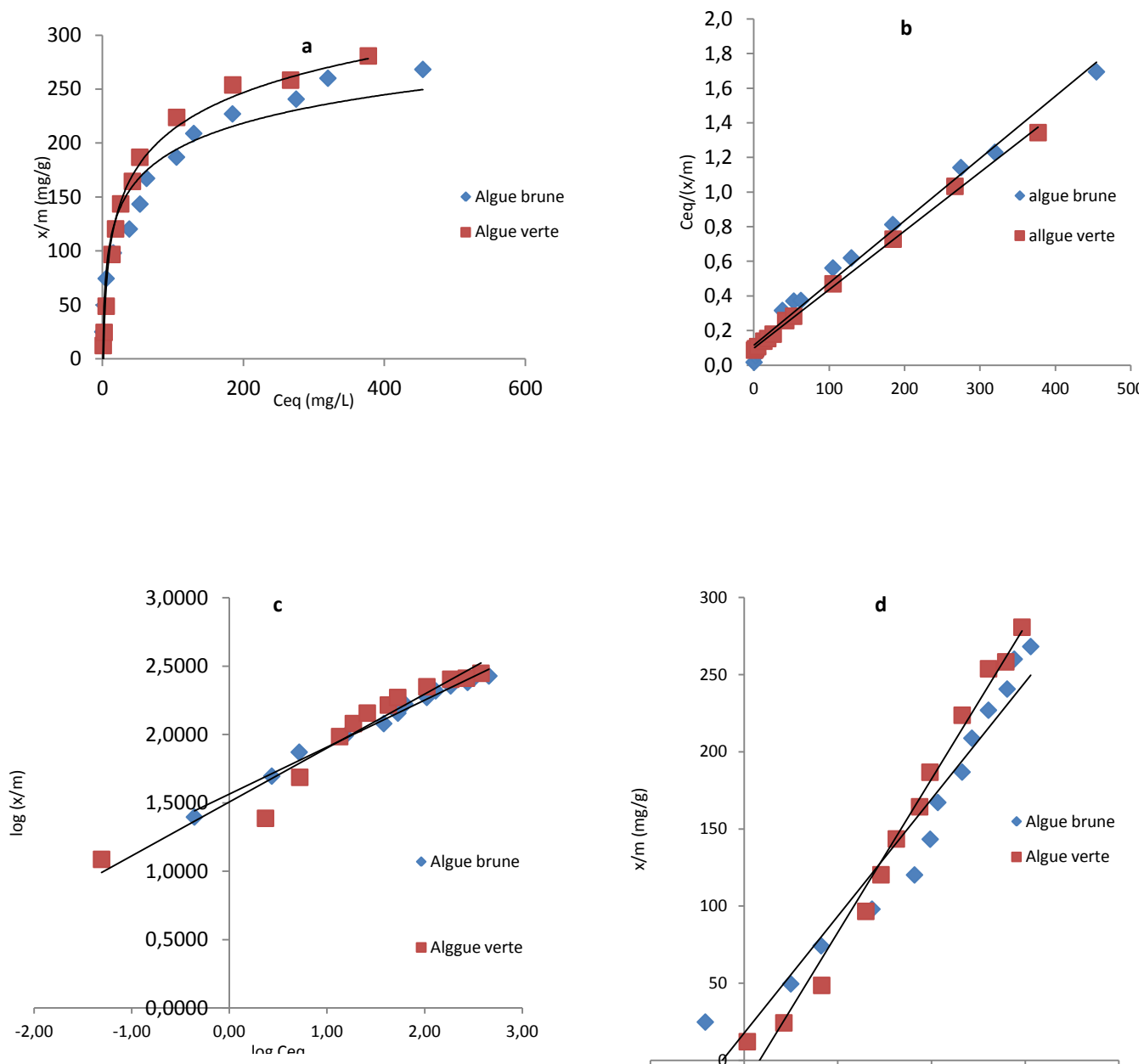


Figure II.28. Isotherme d'adsorption de la Safranine O par l'algue brune et l'algue verte traitées par HCl.(a) Représentation non linéaire du modèle de Langmuir(b) Représentation linéaire du modèle de Langmuir (c) Représentation linéaire du Freundlich(d) Représentation linéaire du modèle de Temkin .

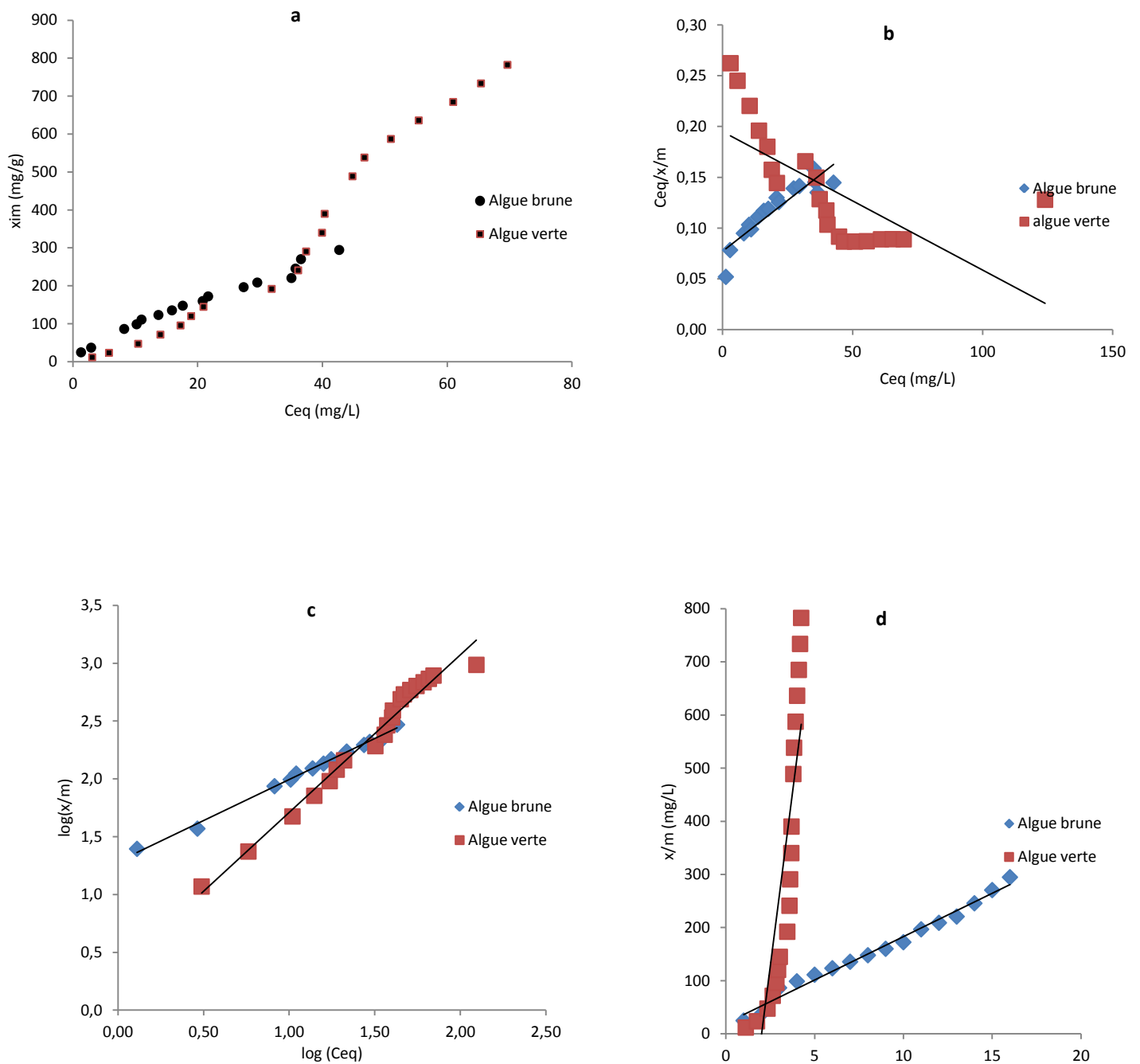


Figure II.29. Isotherme d'adsorption de la Safranine par l'algue brune et l'algue verte traitées par CaCl₂.(a) Représentation non linéaire du modèle de Langmuir(b) Représentation linéaire du modèle de Langmuir (c) Représentation linéaire du modèle de Freundlich(d) Représentation linéaire du modèle de Temkin..

II.2.9. Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales [44, 45]. Les mécanismes de contrôle du processus d'adsorption, tel que la réaction chimique, le contrôle de diffusion et le transfert de masse ont été examinés [46].

Trois modèles de la cinétique ont été appliqués pour l'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O, le modèle de Lagergren du pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle de Richie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux dans l'annexe c et représentées graphiquement sur les figures II.30 jusqu'au II.37.

Les paramètres cinétiques calculés à partir des équations de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre, de diffusion intraparticule et le modèle de Richie obtenus pour les deux algues traitées sont présentés dans le tableau II.15 et II.16 pour le vert de Malachite et la Safranine O.

L'ajustement linéaire de $\log(q_e - q_t)$ ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de q_{ecal} et q_{eexp}

Par contre le tracé de t/q en fonction de t donne une bonne droite avec un coefficient de régression $R^2 = 0,99$, les valeurs de q_e selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique du vert de Malachite et de la Safranine O pour toutes les systèmes étudiés. Par conséquent, on peut conclure que l'adsorption du deux colorants par les deux algues est régie par une cinétique du pseudo-deuxième ordre. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [47, 48].

Les résultats de la cinétique d'adsorption du vert de Malachite rapportés dans des travaux récents pour d'autres systèmes montrent que le pseudo-deuxième ordre représente conformément les données expérimentales dans plusieurs de cas [49,50].

L'application de l'équation de diffusion intraparticule aux données expérimentales en traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations de chaque colorant par les adsorbants étudiés. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C donne une idée de l'épaisseur de la

couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite.

D'après les résultats montrés dans les tableaux II.15 et II.16 la valeur de K_{int} augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. On remarque aussi que la valeur de C augmente, cette augmentation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite.

Le modèle de diffusion intraparticulaire pour les deux algues traitées chimiquement décrit bien la cinétique d'adsorption de la Safranine O avec des coefficients de corrélation relativement élevés prouvant une diffusion dans les pores.

L'application de l'équation de Richie qui confirme le modèle du pseudo deuxième ordre aux données expérimentales, en traçant $1/q_t$ en fonction de $1/t$ pour deux différentes concentrations de chaque colorant pour les adsorbants étudiés suivant la relation (29)

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_r Q_e t} + \frac{1}{Q_e} \quad (29)$$

K_r : la constante de vitesse (min^{-1})

Q_e : la quantité adsorbée (mg/g)

K_r et Q_e sont déterminés à partir du tracé $1/q_t$ en fonction de $1/t$

Nous avons observé les valeurs de q_e selon l'équation sont assez proches des résultats expérimentaux..

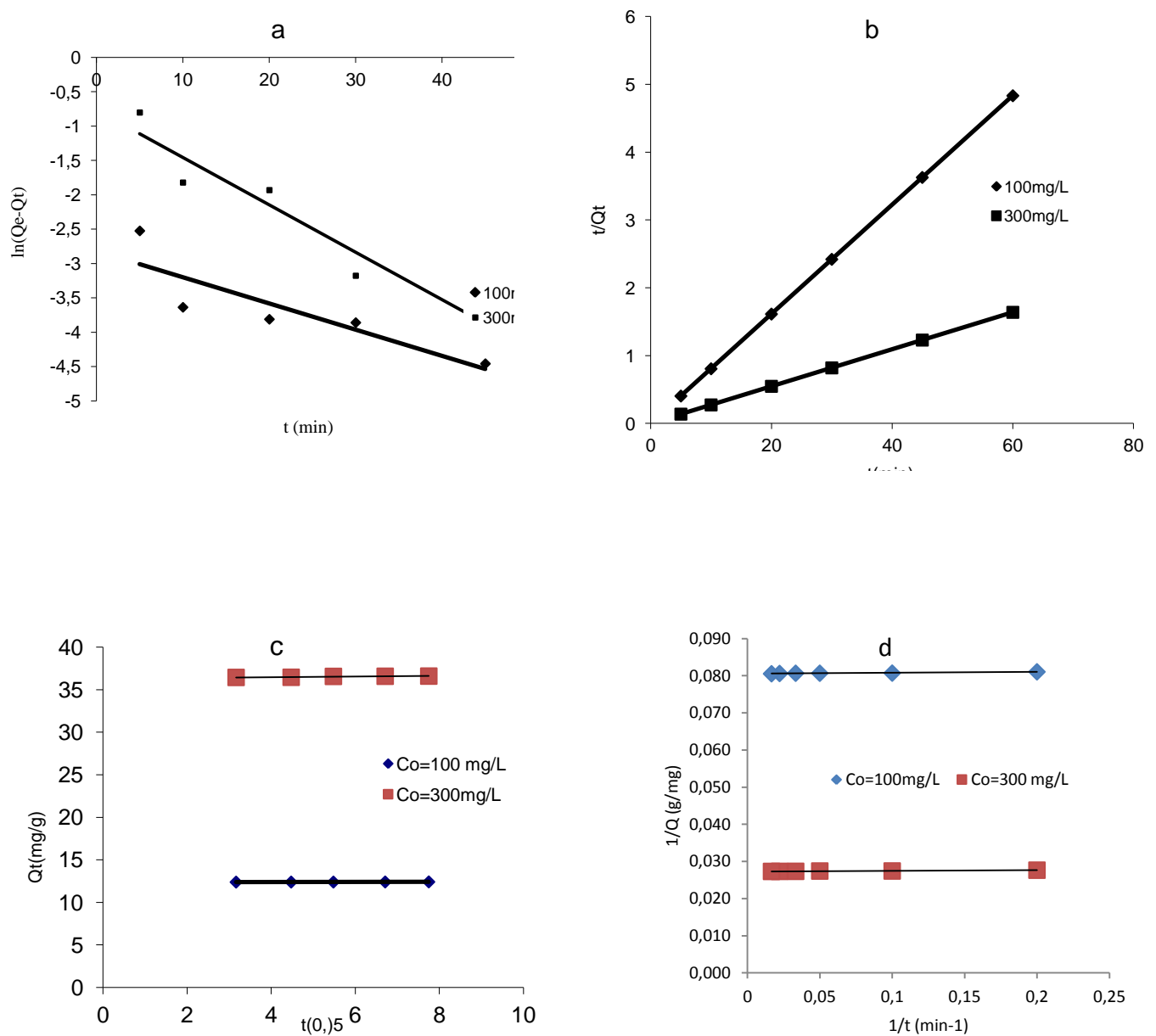


Figure II.30. Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune traitée chimiquement par l'acide chlorhydrique. pseudo-1^{er} ordre(a) pseudo-2^{eme} ordre(b) diffusion

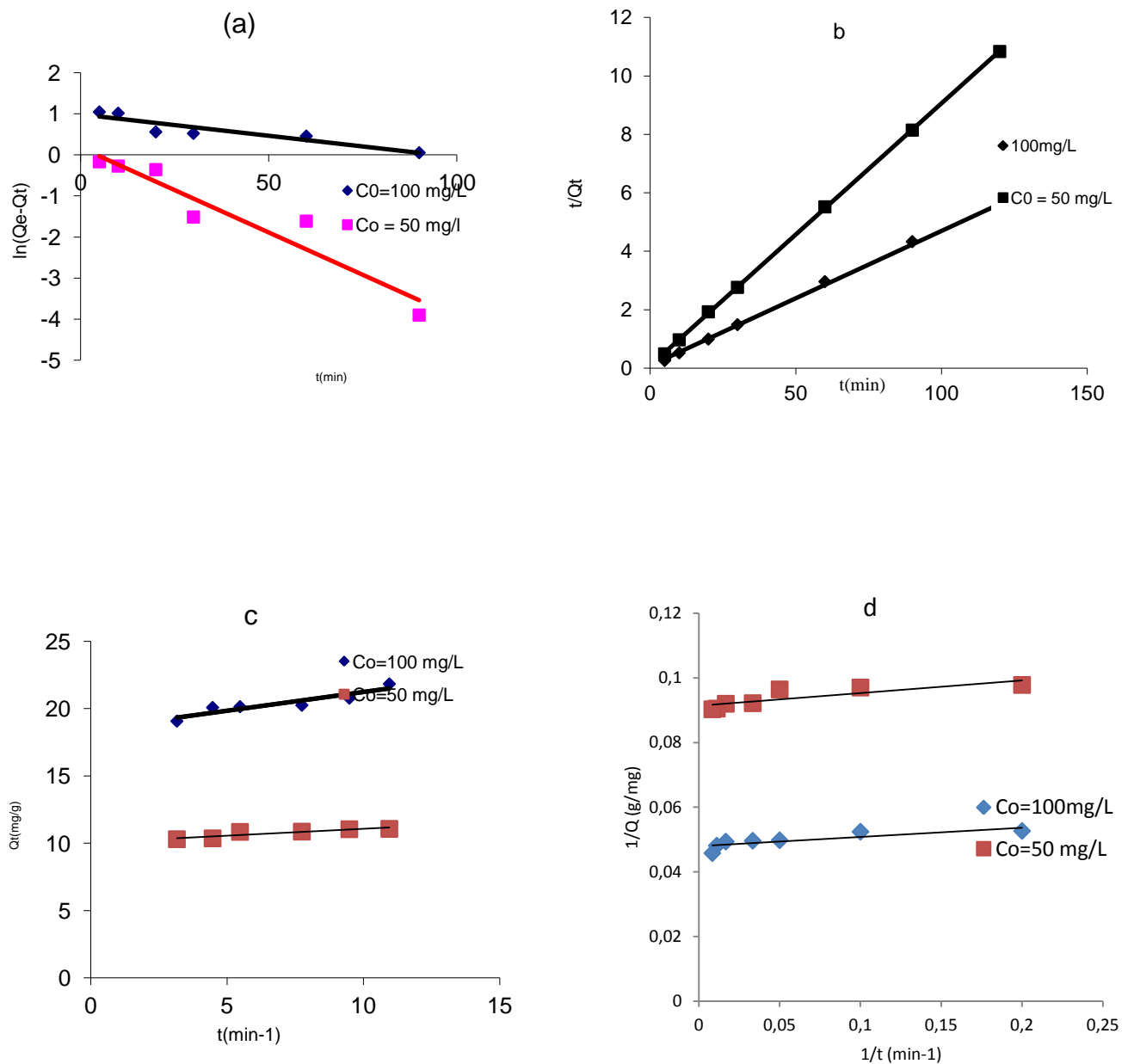


Figure II.31. Cinétique d'adsorption intra particule diffusion du vert de Malachite par l'algue verte traitée chimiquement par l'acide chlorhydrique pseudo-1^{er} ordre(a) pseudo-2^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire(c)Ritchie(d).

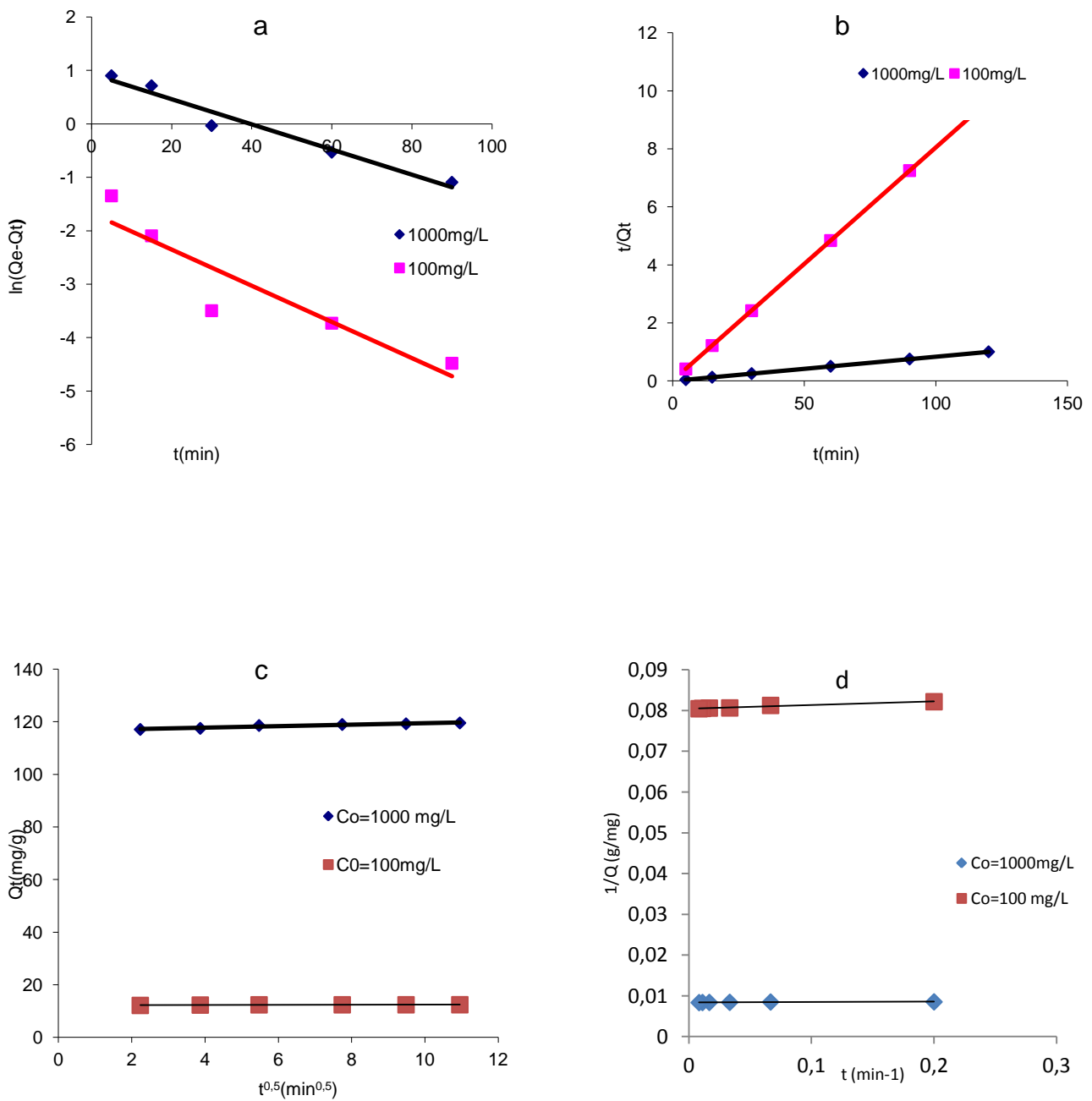


Figure II.32. Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune traitée chimiquement par CaCl_2 pseudo-1^{er} ordre(a) pseudo-2^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire(c)Ritchie(d)

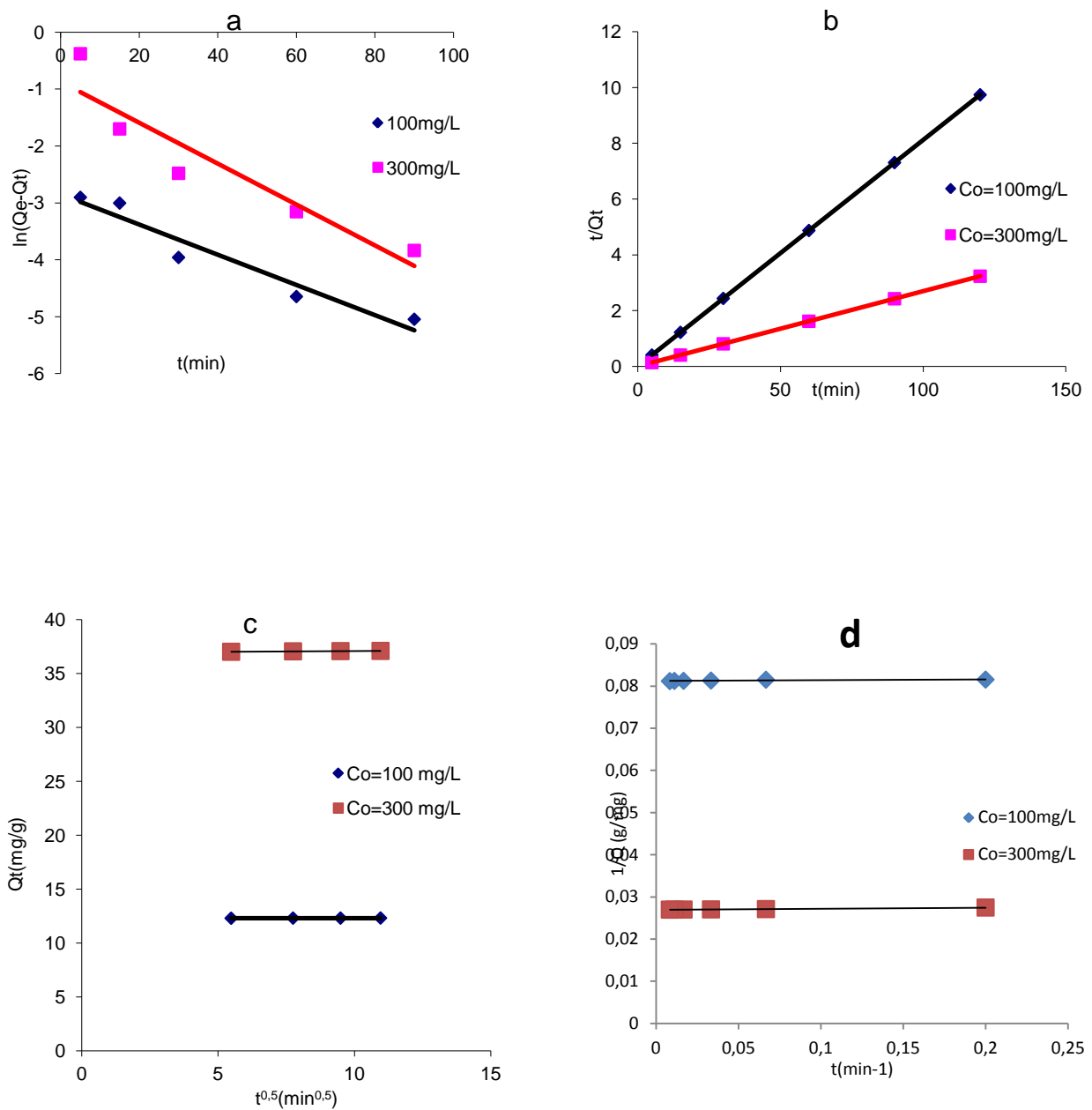


Figure II.33. Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par l'algue verte traitée chimiquement par CaCl_2 . pseudo-1^{er} ordre(a) pseudo-2^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire(c)Ritchie(d)

Tableau II.16 : Résultats de la cinétique d'adsorption du vert de Malachite par les algues traitée.

matériaux	Algue brune				Algue verte			
	HCl		CaCl ₂		HCl		CaCl ₂	
Co (mg/L)	100	300	100	1000	50	100	100	300
<i>qe</i> (exp) (mg/g)	12,41	36,61	12,43	119,57	11,07	21,84	12,32	37,1
Pseudo-1 ^{ère} ordre	12,41	36,61	12,43	119,57	11,07	21,84	12,32	37,1
<i>q_e</i> (calc) (mg/g)	0,060	0,464	0,187	2,54	0,938	2,67	0,057	0,418
<i>k₁</i> (×10 ² min ⁻¹)	3,81	6,9	3,39	2,36	28,8	10,4	26,6	36
<i>R</i> ²	0,7512	0,9207	0,8523	0,9628	0,7742	0,842	0,9338	0,8737
Pseudo-2 ^{ème} ordre								
<i>q_e</i> (calc) (mg/g)	12,42	36,63	12,44	119,04	11,15	21,69	12,33	37,17
<i>k₂</i> (g/mg min)	2,091	0,3922	0,598	0,0353	0,0946	0,0237	1,60	0,2895
<i>h</i> (mg/g min)	12,42	36,63	92,59	500	11,17	11,76	243,24	400
<i>R</i> ²	1	1	1	1	0,9999	0,9984	1	1
Intraparticle diffusion								
<i>k_{it}</i> (mg/g min ^{1/2})	0,0055	0,0375	0,0056	0,173	0,1049	0,2837	0,0033	0,0144
<i>C</i> (mg/g)	12,37	36,33	12,363	117,64	10,06	18,40	12,285	36,94
<i>R</i> ²	0,89	0,8827	0,9495	0,9926	0,8837	0,8984	0,9797	0,9862
Ritchie								
<i>k_r</i> (min ⁻¹)	2,59	0,44	0,73	10,50	0,21	0,081	3,66	0,28
<i>Q_e</i> (mg/g)	12,42	36,63	12,42	119	10,94	20,83	12,31	37,17
<i>R</i> ²	0,93	0,96	0,97	0,77	0,70	0,68	0,73	0,99

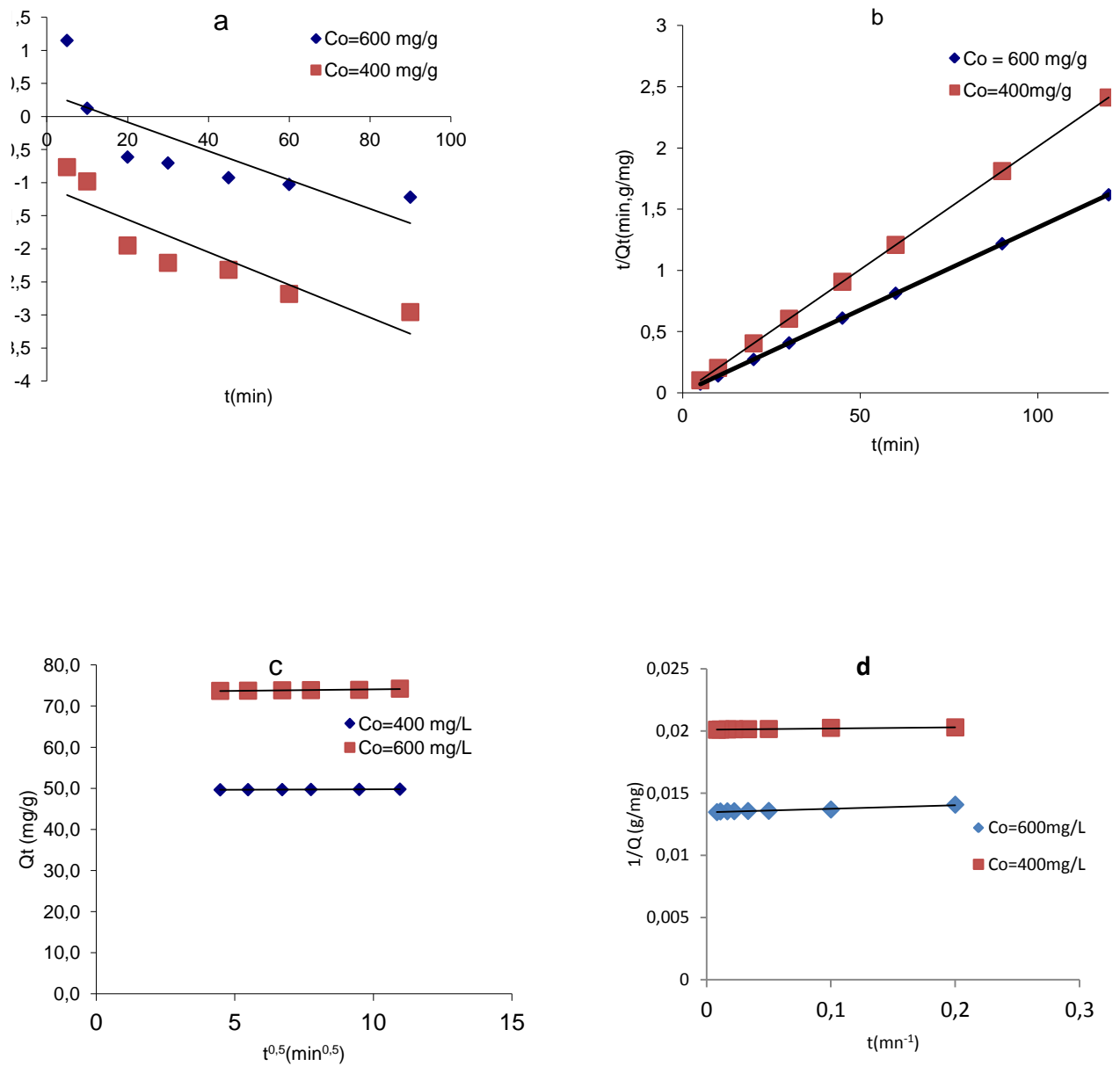


Figure II.34. Cinétique d'adsorption de la Safranine O par l'algue brune traitée chimiquement par l'acide chlorhydrique. pseudo-1^{er} ordre(a) pseudo-2^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire(c)Ritchie(d)

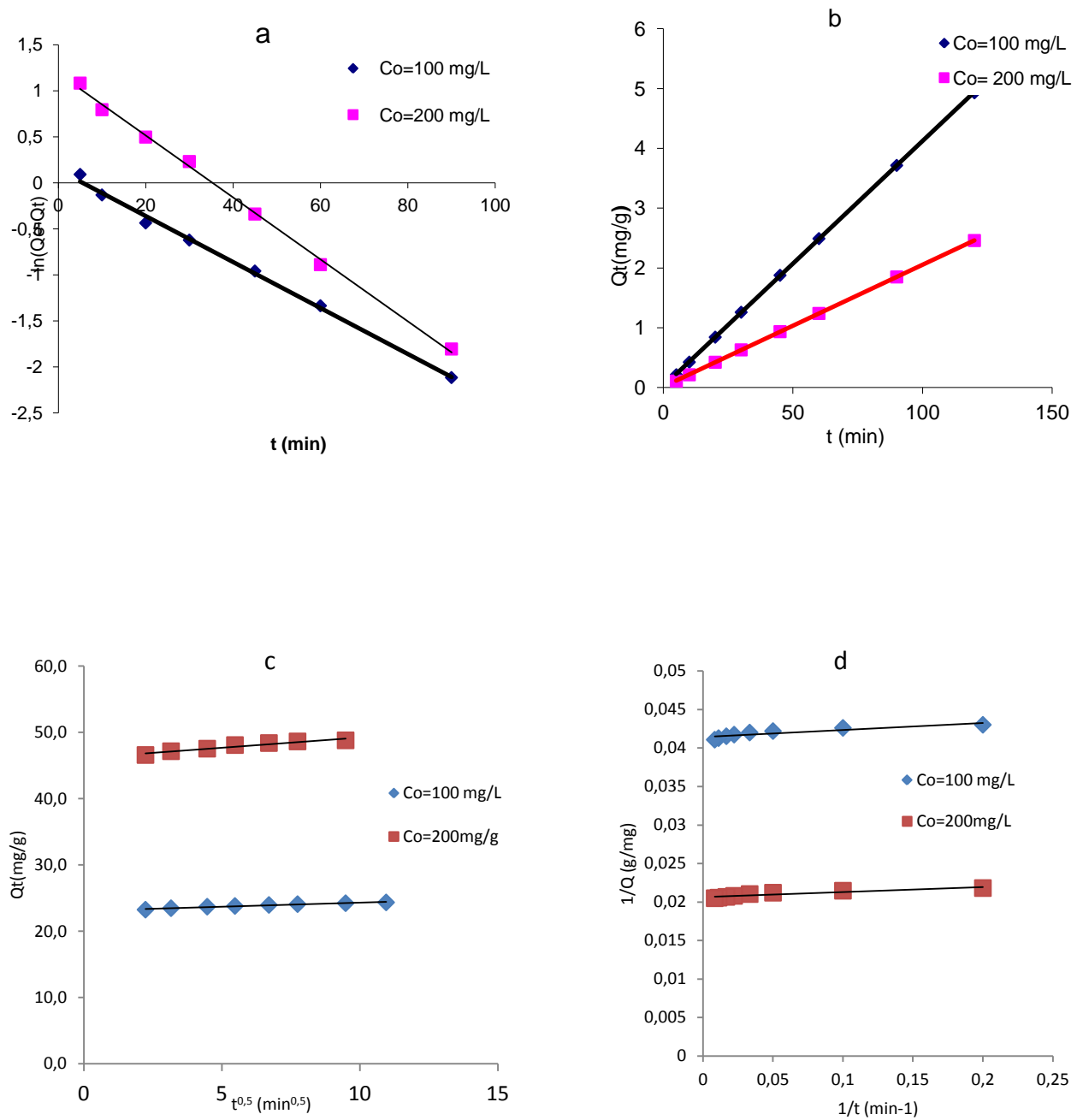


Figure II.35. Cinétique d'adsorption de la Safranine O par l'algue verte traitée chimiquement par l'acide chlorhydrique. pseudo-1^{er} ordre(a) pseudo-2^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire(c)Ritchie(d)

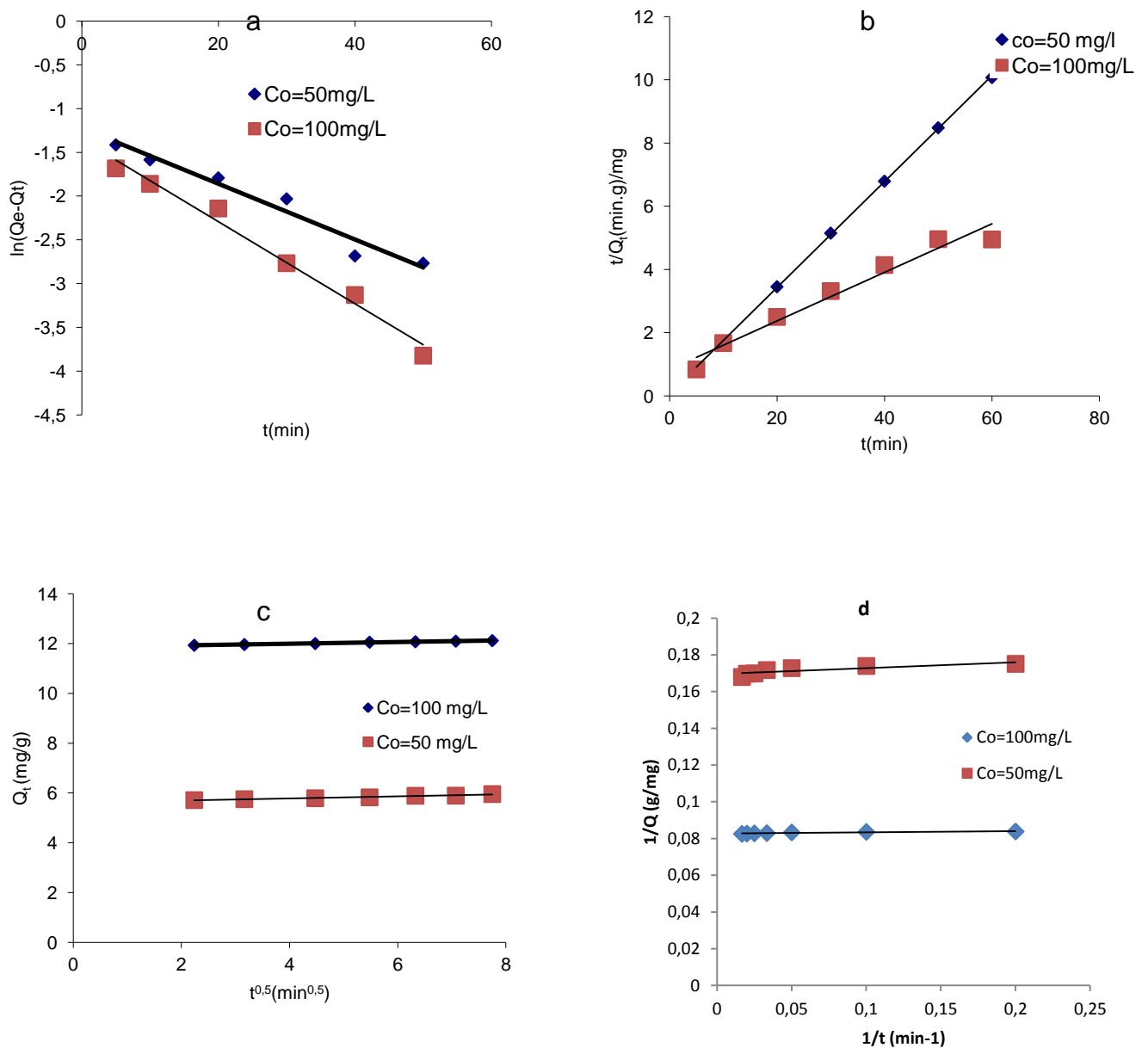


Figure II.36. Cinétique d'adsorption de la Safranine O par l'algue brune traitée chimiquement par CaCl_2 . pseudo-1^{er} ordre(a) pseudo-2^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire(c)Ritchie(d)

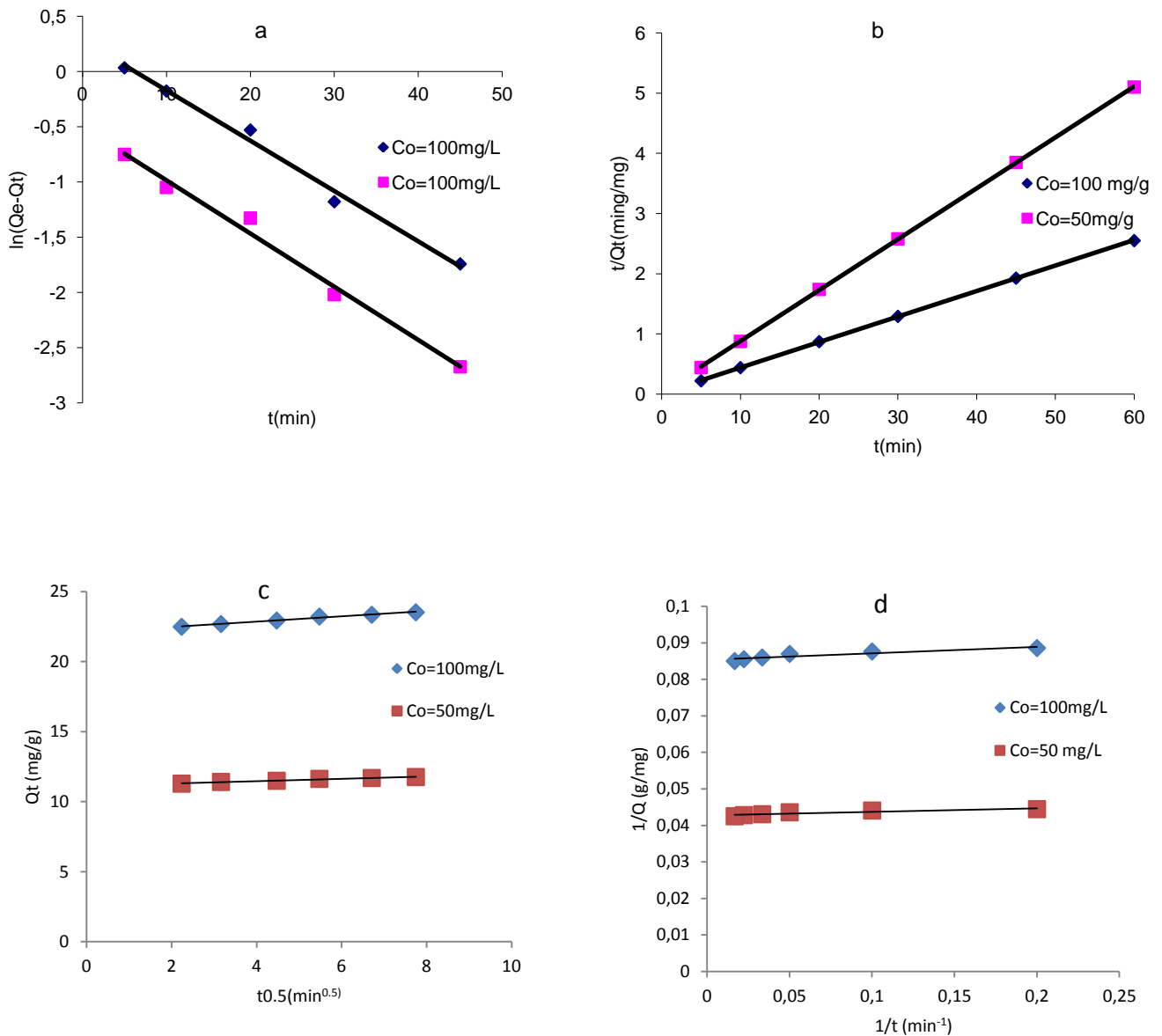


Figure II.37. Cinétique d'adsorption de la SafranineO par l'algue verte traitée chimiquement par CaCl_2 . pseudo-1^{er} ordre(a) pseudo-2^{eme} ordre(b) diffusion intraparticulaire(c)Ritchie(d)

Tableau II.17: Résultats de la cinétique d'adsorption de la Safranine O par les algues traitées

	Algue brune				Algue verte			
Activation	HCl		CaCl ₂		HCl		CaCl ₂	
Co (mg/L)	400	600	50	100	100	200	50	100
<i>q_e</i> (exp) (mg/g)								
Pseudo-1 ^{ère} ordre	49,75	74,21	5,95	12,11	24,34	48,79	11,76	23,52
<i>q_e</i> (calc) (mg/g)	0,344	1,42	0,294	0,257	3,28	1,15	0,60	1,32
<i>k₁</i> (×10 ² min ⁻¹)	2,46	2,18	3,18	4,69	3,37	2,5	4,82	4,55
<i>R</i> ²	0,81	0,63	0,96	0,98	0,99	0,99	0,98	0,99
Pseudo-2 ^{ème} ordre								
<i>q_e</i> (calc) (mg/g)	49,75	74,07	6,02	13,06	24,32	49,01	11,80	23,64
<i>k₂</i> (g/mg min)	0,269	0,060	0,354	0,070	0,0735	0,031	0,22	0,096
<i>h</i> (mg/g min)	666, 66	333,33	12,85	1,95	43,47	73,53	30,67	53,76
<i>R</i> ²	1	1	0,99	0,96	1	1	1	1
Intraparticle diffusion								
<i>k_it</i> (mg/g min ^{1/2})	0,002	0,0746	0,042	0,0345	0,1213	0,3094	0,0849	0,1897
<i>C</i> (mg/g)	49,523	73,312	5,610	11,853	23,09	46,147	11,012	22,091
<i>R</i> ²	0,97	0,90	0,97	0,99	0,97	0,94	0,98	0,98
Ritchie								
<i>k_r</i> (min ⁻¹)	0,0404	0,063	0,89	1,05	0,1882	0,064	0,410	0,186
<i>Q_e</i> (mg/g)	49,75	74,07	5,89	12,09	24,15	48,54	11,70	23,42
<i>R</i> ²	0,92	0,96	0,72	0,79	0,82	0,86	0,85	0,83

CONCLUSION

L'objectif global de cette étude consiste en la préparation d'adsorbants à partir de deux algues marines Méditerranéennes afin d'obtenir un produit qui sert à éliminer deux colorants basique cationique en l'occurrence le vert de Malachite (largement utilisé dans le milieu aquatique) et la Safranine O (utilisée dans l'industrie textile) à partir des solutions aqueuses

La première partie de ce travail a été consacrée à la préparation d'adsorbants par traitements chimiques des deux algues marines : algue brune (*Cytosira stricta*) et algue verte (*Ulva lactuca*) en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) et le chlorure de calcium (CaCl₂). Avant leurs applications pour le traitement d'effluents, une caractérisation des produits obtenus par la détermination de l'indice d'iode qui est un indicateur très important de la microporosité et la capacité d'adsorption du bleu de Méthylène qui est un paramètre caractérisant la mésoporosité était incontournable. Les valeurs d'indice d'iode pour les algues brune et verte, traitées chimiquement par HCl étaient de 217 et 310 mg/g respectivement pour les algues brune et verte. Par contre, les indices d'iode obtenus étaient de 278 mg/g et 261 mg/g pour les deux algues respectivement traitées par CaCl₂.

La capacité d'adsorption du bleu de Méthylène la plus élevée était pour les algues traitées chimiquement par le chlorure de calcium avec des valeurs de 337 mg/g pour l'algue brune et 303 mg/g pour l'algue verte suivies par celles traitées par l'acide chlorhydrique avec une valeur de 250 mg/g pour l'algue brune et 156 mg/g pour l'algue verte. Les groupements fonctionnels alcooliques, phénoliques, acides carboxyliques et les groupements amines ont été déterminés par analyse IRTF

La deuxième partie a été consacrée à l'application des supports préparés pour l'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O. Cette étude a montré que les adsorbants à base d'algues sont capables d'adsorber ces polluants avec des capacités différentes selon l'espèce et l'agent chimique utilisé. Le traitement chimique par HCl a révélé une capacité d'adsorption du vert de Malachite de l'ordre de 178,57 mg/g et 103 mg/g pour les deux algues brune et l'algue verte respectivement. Tandis que le traitement chimique par CaCl₂ a donné des valeurs de l'ordre de 188,68 et 161,18 mg/g. Concernant la fixation de la Safranine O, des valeurs d'adsorption de 277 mg/g et 294 mg/g pour l'algue brune et l'algue verte traitées par HCl respectivement ont été obtenues. On remarque aussi que l'adsorption

des deux colorants par les deux algues traitées par CaCl_2 a été convenablement décrite par l'isotherme de Freundlich.

L'étude cinétique, a montré que la fixation est compatible avec une cinétique de deuxième ordre, et l'élévation de la température augmente la quantité adsorbée du deux colorants.

En conclusion, l'utilisation des algues marines montre un grand potentiel pour l'élimination des colorants cationiques, puisque aucun équipement coûteux n'est exigé et vu l'abondance naturelle de ce matériau qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées.

Chapitre 3

Activation simultanée des algues pour l'adsorption des colorants

II.3.1. Introduction.

L'activation chimique est souvent utilisée pour préparer des charbons actifs à partir de déchets d'une biomasse par des agents activants. Parmi ces agents activants le H_3PO_4 qui offre plusieurs avantages [52, 53, 54] c'est un agent non polluant, son l'élimination est possible par lixiviation dans l'eau et son recyclage de cet agent est possible après lavage à l'eau. De plus, l'utilisation de l'acide phosphorique donne la possibilité de développer des charbons microporeux et/ou mésoporeux dont la surface spécifique dépend de la température d'activation [55, 56, 57]

II.3.2. Les Charbons actifs

II.3.2.1. Charbon actif commercial

Un charbon actif commercial de Merck utilisé en traitement des eaux a été étudié afin de comparer ses propriétés d'adsorption à nos charbons actifs préparés.

II.3.2.2. Caractérisation des charbons actifs à base d'algues activées chimiquement avec H_3PO_4 .

II.3.2.2.1. Rendement de la production (« burn-off »), Teneur en cendres et densité apparente.

Le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu (W_1) à celui des algues (W_0).

Le burn-off représente la perte de masse de l'algue imprégnée par l'acide phosphorique due au traitement thermique à l'étape d'activation.

Le taux de cendre : il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Ces cendres sont généralement constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendre est faible, meilleur est le charbon actif. Si le charbon actif est régénéré, ce taux augmente. Notons que la teneur en cendres peut en partie influencer le rendement en charbon actif d'un précurseur, c'est-à-dire, plus la teneur en cendres est importante, plus le rendement en charbon actif est élevé [58].

La densité apparente : elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique normalement une meilleure qualité de charbon actif.

Tableau II.18: Taux de cendres, burn-off et densité apparente des deux algues activées et le charbon actif de Merck.

Charbons	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Taux de cendre %	Burn-off %	densité apparente (g/mL)
à base d'algue verte	0,1	0,0017	1,7	46	0,200
à base d'algue brune	0,1	0,003	3	37,5	0,172
Charbon actif de Merck	0,1	0,008	8	-----	0,33

D'après les résultats obtenus, on remarque que le charbon actif à base d'algue verte plus dense que celui d'algue brune et la teneur en cendre du charbon à base d'algue brune est plus importante que celle du charbon à base d'algue verte, ce qui influence effectivement le rendement du taux d'activation comme il est indiqué sur le tableau II.17.

II.3.2.2.2. Caractérisation chimique [55]

II.3.2.2.2. a. le pH du point de charge zéro pH_{PZC} .

Pour les adsorbants utilisés dans cette étude la valeur (0) de ΔpH coïncide avec la valeur initiale du pH de 6,75 pour l'adsorbant à base d'algue verte activée chimiquement et à la valeur du pH initial de 6,90 pour l'adsorbant d'algue brune activée chimiquement comme on note que la surface de l'adsorbant change sa polarisation en fonction de la valeur du pH de la solution et de la valeur du pH_{pzc} du solide.

Aux valeurs de $pH > pH_{pzc}$, la surface devient chargée négativement donc l'adsorption de ces colorants basiques le vert de Malachite et la Safranine O est favorable.

Pour le charbon actif commercial de Merck, le pH_{PCZ} est 6,45 Donc, la surface charbon actif devient négativement chargée à un pH supérieur à celui du pH pzc

II.3.2.2.2.b. Études par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Cette analyse s'effectue sur des pastilles de obtenues en mélangeant le charbon au KBr. Les spectres infrarouges des charbons actifs sont reportés sur les figures suivantes :

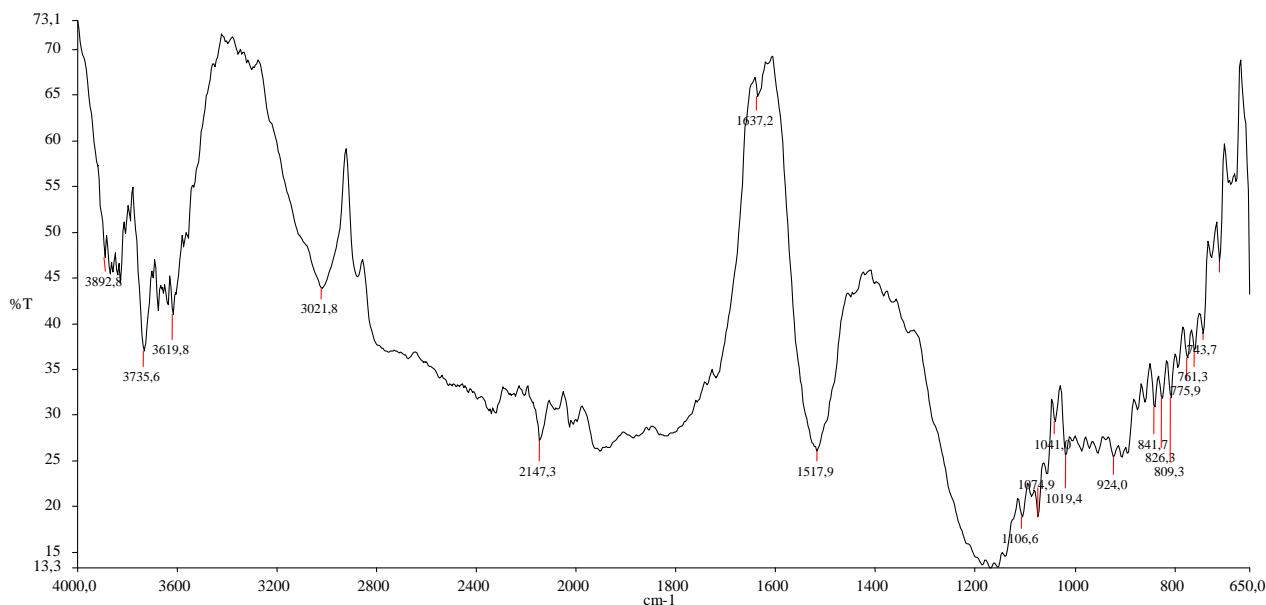


Figure II.38. Spectre de transmission IRTF du charbon actif du Merck.

Pour le charbon actif de Merck, une assignation des bandes IR selon la littérature :

- 3619,8 ; 3735,6 ; 3892,8 cm^{-1} : ces bandes peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols ;
- 3021,0 cm^{-1} : groupements –O-H, –NH₃⁺ ;
- 2147,3 cm^{-1} : groupements –C=CH, –N=C=H-et –N=C=S ;
- 1517,9 cm^{-1} : groupements amide de NH et –NH₃⁺, C=N- cycles conjugués, et soufrés ;
- 1106,6 cm^{-1} : vibration d'élongation de C-O, groupement amide I, éthers C-O-C et esters ;
- 1074,9 cm^{-1} : vibration d'élongation de C-O, groupements de toute classe, vibration d'élongation asymétrique de C-Cl, groupements esters C-O-C ainsi que C-O-C ;
- 1041,0 cm^{-1} : vibration d'élongation C-O (-C-OH) de groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques, groupements soufrés S=O ;
- 1019,4 cm^{-1} : groupements alcools C-OH primaire ou éventuellement tertiaires ;
- 809,3, 826,3, et 841,7 cm^{-1} : groupements alcènes, liaisons 1(C-H) aromatiques isolés, vibration d'élongation N=O de NO₃,
Cycles benzéniques de deux atomes de H voisins (1,4- disubstitution et 1,3, 4-trisubstitution, vibration d'élongation asymétrique(C-Cl) à 809,3 et 826,3 cm^{-1} ;
- 743,7 cm^{-1} : groupements alcènes, Cycle aromatique monosubstituée (cinq atomes de H voisins), Cycles benzéniques 1,2-disubstitution. Vibration d'élongation asymétrique (C-Cl) ;

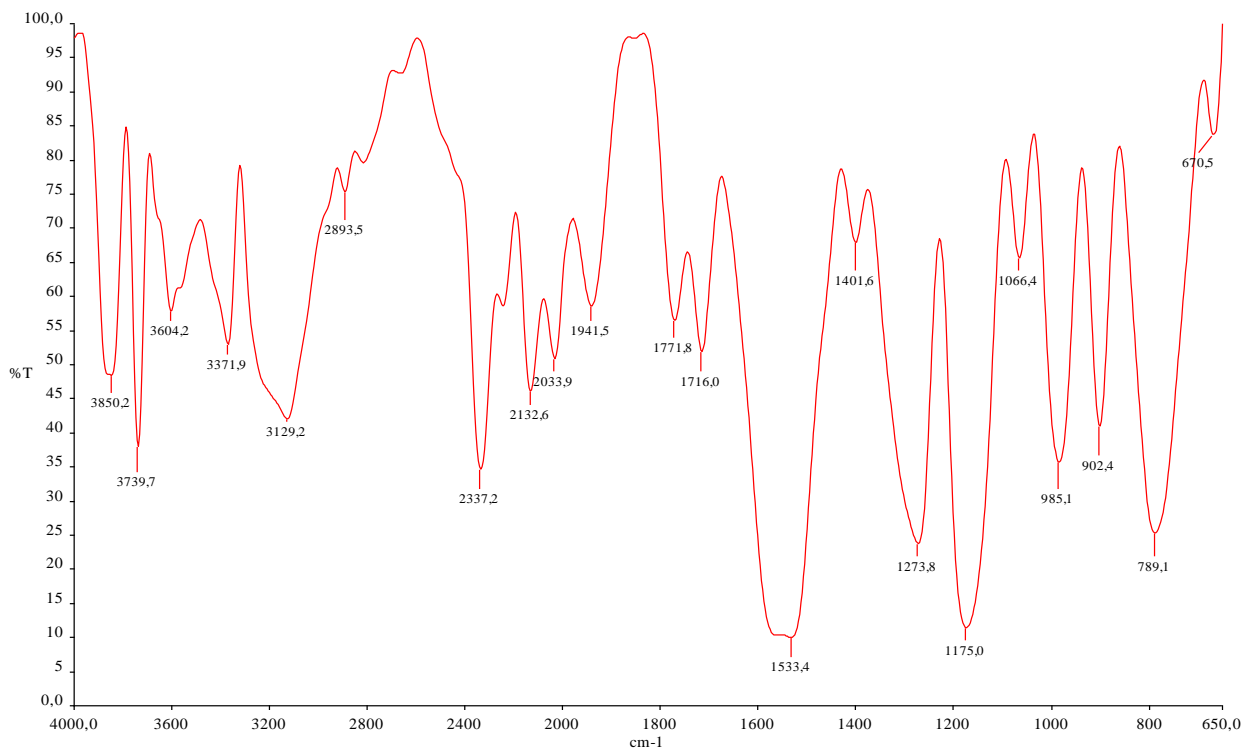


Figure II.39. Spectre infra rouge du charbon actif à base d'algue brune activée.

L'analyse du spectre IR mesuré, montre la présence

- d'une bande fine et moyenne à 3739 cm^{-1} , qui est due à la vibration du groupement hydroxyle O-H libre (monomère),
- d'une bande large et forte à 3129 cm^{-1} , qui est due à la vibration d'élongation du groupement hydroxyle O-H,
- Une bande fine et moyenne à 2515 cm^{-1} , qui pourrait indiquer la présence d'une amine
- Une bande fine et moyenne apparaît à 1716 cm^{-1} due à la vibration d'élongation du groupement carbonyle CO,
- une seconde bande fine et forte apparaît à 1533 cm^{-1} et qui pourrait indiquer la présence de l'ion carboxylate COO^- ,
- Une bande large et forte apparaît à 1175 cm^{-1} , due à la vibration du groupement C-O,
- Une bande fine et moyenne à 789 cm^{-1} , due à la vibration du groupement aromatique.



Figure II.40. Spectre infra rouge du charbon actif à base d'algue verte activée.

L'analyse du spectre IR mesuré, montre la présence :

- d'une bande fine et moyenne à 3784 cm^{-1} , qui est due à la vibration du groupement hydroxyle O-H libre (monomère),
- dans les domaines $3600\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ on remarque plusieurs bandes d'absorption correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O-H dans les acides carboxyliques,
- Une bande large et moyenne à 2058 cm^{-1} , qui pourrait être attribuée à la vibration d'élongation de $\text{-C}\equiv\text{C-}$,
- Une bande fine et forte apparaît à 1569 cm^{-1} due à la vibration d'élongation du groupement carbonyle CO,
- Une bande faible à 1270 cm^{-1} et qui pourrait indiquer la présence de l'ion carboxylate COO^- ,
- Une bande large et faible apparaît à 1062 cm^{-1} , due à la vibration du groupement C-O,
- Une bande large et faible à 806 cm^{-1} due à la vibration du groupement aromatique.

D'après les spectres obtenus des charbons actifs à base d'algues marines activées chimiquement, nous pouvons dire que l'activation chimique des algues marines par l'acide phosphorique augmente les groupements fonctionnels acides (carboxyliques, laconiques et phénoliques) qui peuvent jouer un rôle important dans la fixation des polluants étudiés.

II.3.2.2.3. Caractérisation de la texture poreuse

La mesure de la surface spécifique, dimension des pores, volume et diamètre, sont basées sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (azote dans cette étude) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température. L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'équation BET est utilisée en pratique sous sa forme linéaire (équation 23).

Cette surface spécifique peut être obtenue graphiquement en traçant $P/(V \cdot (P_0 - P))$ en fonction de P/P_0 donnant ainsi une droite de pente a et d'ordonnée à l'origine b permettant de déterminer les constantes V_m et C .

La figure II.41 représente les isothermes de BET obtenues pour les charbons actifs à base d'algues et le charbon actif de Merck.

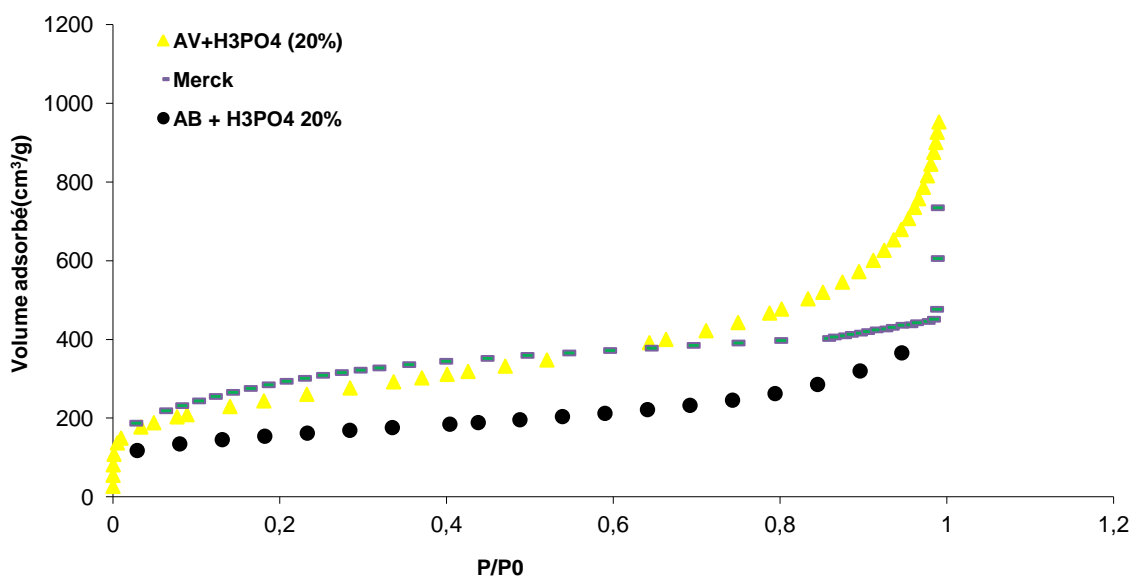


Figure II.41. Isothermes d'adsorption de BET pour les charbons actifs des deux algues activées et le charbon actif Merck.

Le charbon activé avec H_3PO_4 à base d'algue verte a une surface BET de $882,89 \text{ m}^2/\text{g}$ qui est constituée de 60% de mésopores

La surface B.E.T du charbon actif à base d'algue brune est de $526,40 \text{ m}^2/\text{g}$ et de surface externe de $308,156 \text{ m}^2/\text{g}$ représentant 58,53% de la surface totale alors que la surface des micropores est de $218,25 \text{ m}^2/\text{g}$ représentant 41,46%.

Ces résultats permettent de déduire que le charbon actif à base d'algues présente une texture hétérogène [59]. La mésoporosité des deux charbons actifs préparés est confirmée par la moyenne du diamètre des pores qui est de $66,60 \text{ \AA}$.

Ces valeurs son calculées directement à partir de l'isotherme BET linéarisé dans la gamme de pression relative $0,05 < P/P_0 < 0,3$ pour les deux algues activées et sont répertoriés dans le tableau II.21.

II.3.2.2.4. Indice d'iode et Indice de bleu de Méthylène.

L'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin de comparer les charbons actifs préparés avec le charbon actif commercial, nous avons mesuré leurs indices qui sont regroupés dans le tableau II.19 et représentés sur la figure (II.42).

L'indice de bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron-Carboncompay method TM-11 dans la quelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du bleu de Méthylène après un contact de 30 minutes avec le charbon actif. L'indice de bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par les charbons testés.

Tableau II.19 : Détermination de l'indice d'iode et l'Indice de bleu de Méthylène des charbons actifs étudiés.

Adsorbant	Charbon à base d'algue verte	Charbon à base d'algue brune	Charbon actif de Merck
Indice d'iode (mg/g)	710,7	553,96	828,1
Indice de bleu de Méthylène (mg/g)	177,55	168,80	172,75

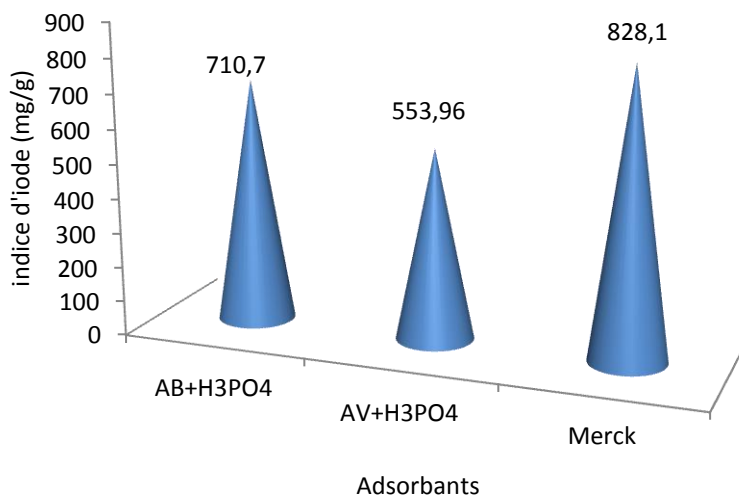


Figure II.42. Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés

Les résultats obtenus montrent bien que la capacité d'adsorption de l'iode par les charbons actifs préparés est inférieure à 900 mg/g, tel qu'il a été montré sur l'histogramme (II.42) et les valeurs d'indice de bleu de Méthylène sont 177,55 et 168,80 pour les charbons à base d'algues verte et brune respectivement. Donc on peut dire que leurs qualité poreuse est de type micro et mésopore [60].

II.3.2.2.5. Caractérisation par adsorption du colorant bleu de Méthylène

En raison de sa taille, le célèbre colorant cationique bleu de Méthylène est couramment utilisé pour sonder le volume mésoporeux des charbons actifs par des expériences d'adsorption [61].

Les résultats obtenues sont représentés graphiquement sur la figure II.43 et tabulées dans le tableau II.20.

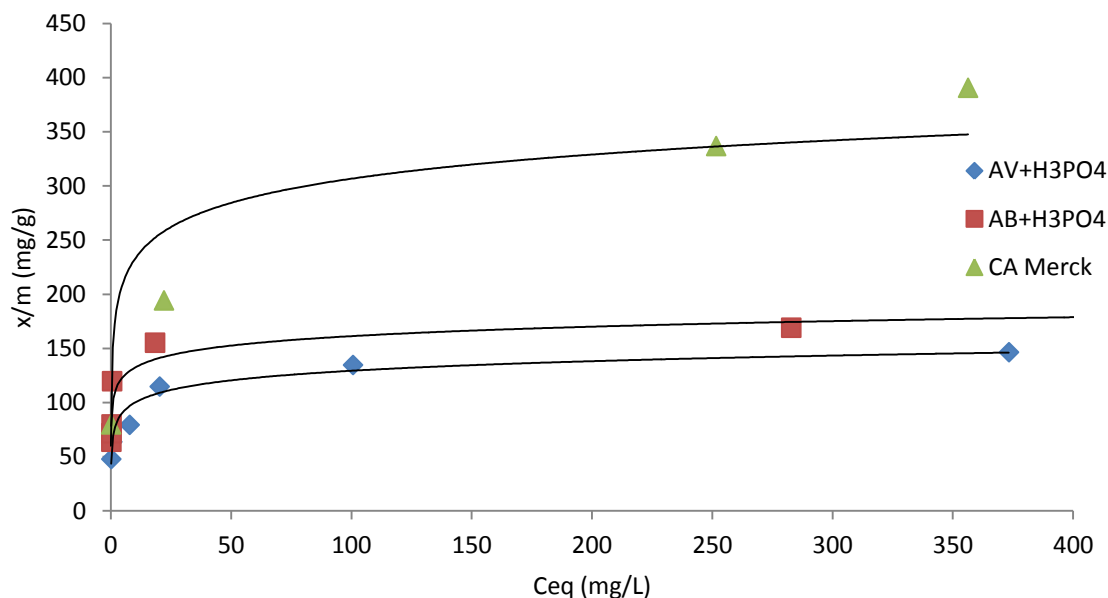


Figure II.43. Isotherme d'adsorption du bleu de Méthylène par les algues activées et le charbon actif de Merck.

Tableau II.20 : Résultats du modèle de Langmuir pour l'adsorption du bleu de Méthylène par les algues (brune et verte) activées.

Algue brune	Algue verte	Charbon actif de Merck
$Y=0,0058x + 0,0045$	$Y =0,0068x + 0,0119$	$Y =0,0026x + 0,0368$
$R^2=0,999$	$R^2=0,999$	$R^2=0,988$
$b =172 \text{ mg/g}$	$b =147 \text{ mg/g}$	$b =384 \text{ mg/g}$

II.3.2.2.6. Détermination de la surface accessible au bleu de Méthylène

La surface accessible au bleu de Méthylène a été calculée suivant l'équation (II.4)

Le rapport S_{BM}/S_{BET} indique la proportion de la surface disponible pour la molécule du bleu de Méthylène. Les proportions de 0,37 et 0,75 respectivement pour le charbon à base d'algue verte et brune ont été trouvées comme cela est reporté dans le tableau II.20. La proportion indiquée du charbon à base d'algue brune est la même que le charbon commercial de Merck, ceci indique une porosité plus hétérogène où l'existence d'une structure mixte microporeuse et mésoporeuse.

Cependant, la présence des groupements fonctionnels peut aussi avoir une influence sur la fixation de l'adsorbat en fournissant des sites supplémentaires pour l'adsorption, ce qui peut expliquer la capacité d'adsorption obtenue.

Tableau II.21: Surfaces BET et les celles accessibles au BM des charbons actifs étudiés

Adsorbants	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{BM}(m^2/g)$	S_{BM}/S_{BET}
Charbon à base d'algue verte	882	329	0,37
Charbon à base d'algue brune	516	385	0,75
Charbon de Merck	1031	781	0,76

II.3.3. Application a l'adsorption

II.3.3. 1. Effet du temps de contact

Les figures II.44 et II.45 montrent les résultats obtenus pour l'adsorption du vert de Malachite et de de la Safranine O par les charbons actifs préparés et le charbon commercial de Merck. Le pourcentage d'élimination des colorants augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse. Les résultats complets sont résumés dans le tableau II.22.

On constate que d'après les figures (II.44) et II.45) le taux d'élimination du vert de Malachite et de la Safranine O par les charbons à base d'algues et le charbon actif de Merck augmente avec le temps pour les deux concentrations choisies jusqu'à l'obtention d'un palier de saturation au bout de deux heures, pour les trois adsorbants étudiés.

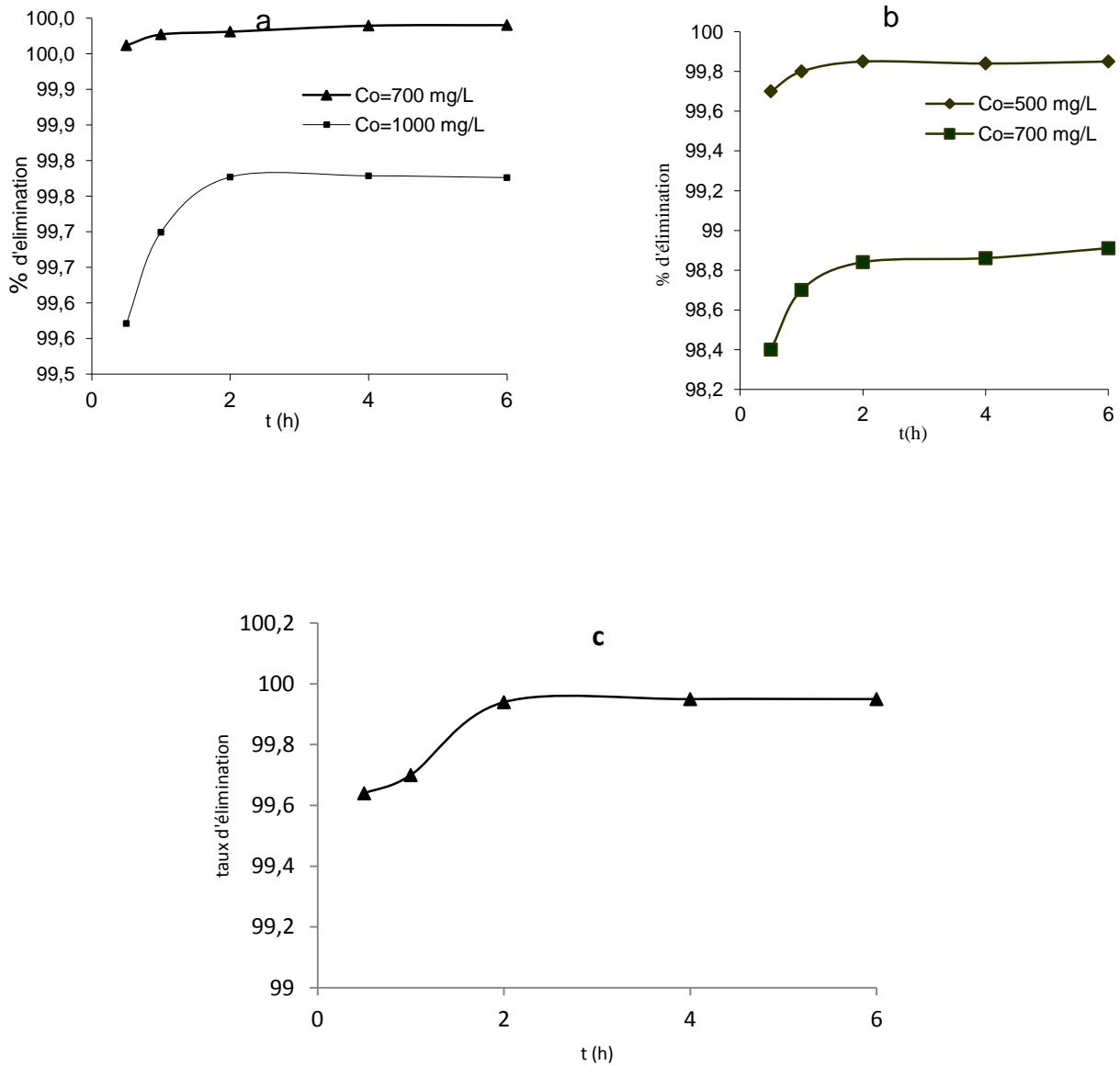


Figure II.44. L'effet du temps sur l'élimination du vert de Malachite (a) par l'algue brune activée (b) par l'algue verte activée (c) le charbon actif de Merck.

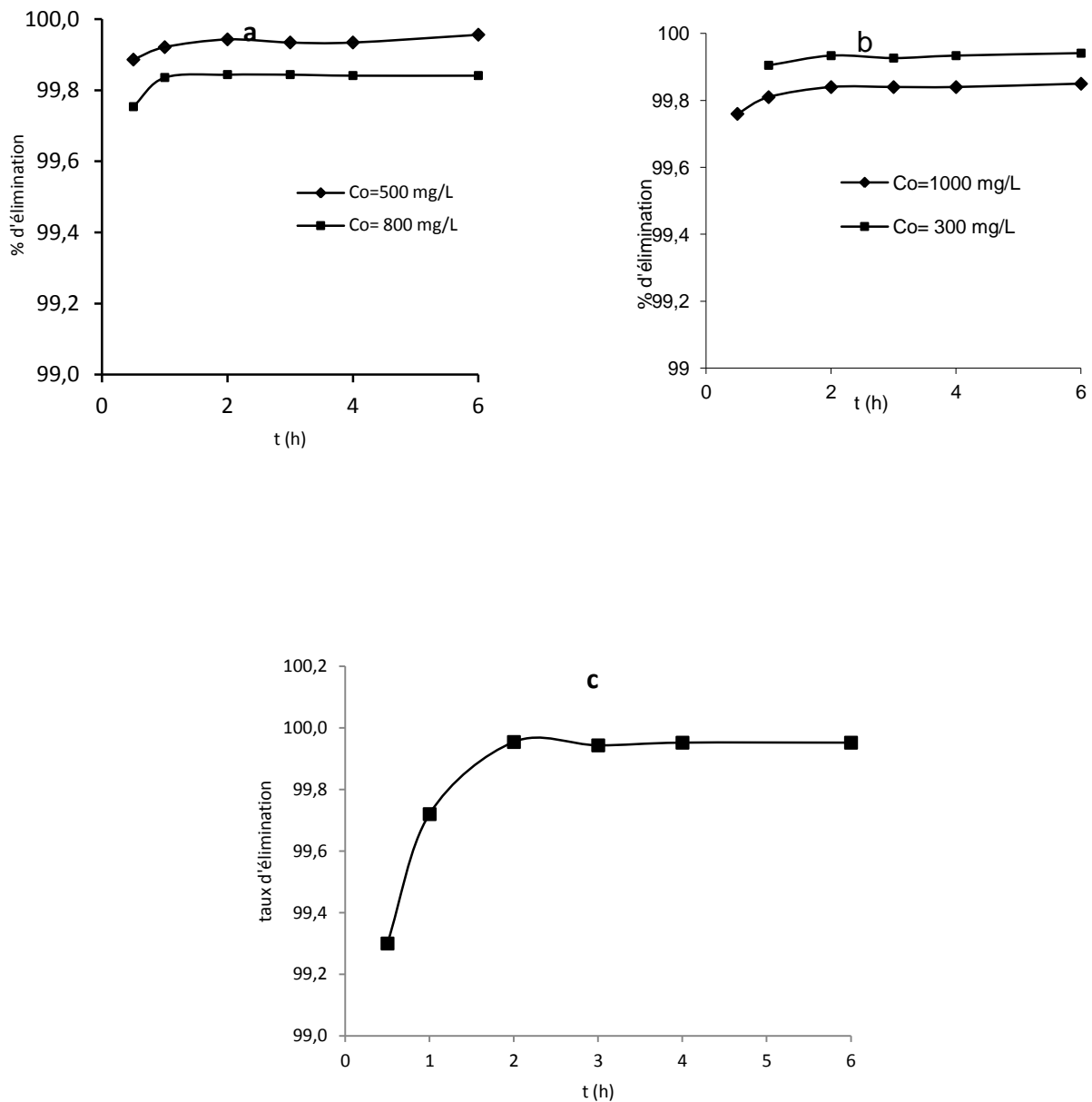


Figure II.45. L'effet du temps sur l'élimination de la SafranineO (a) par l'algue brune activée chimiquement (b) par l'algue verte activée chimiquement (c) le charbon actif de Merck.

II.3.3. 2. Effet de la dose de l'adsorbant

L'adsorption des deux colorants sur les trois systèmes étudiés avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 24 g/L a été étudiée dans les mêmes conditions (température ambiante, et vitesse d'agitation). Les figures II.46 et II.47 montrent que le pourcentage d'élimination est différent pour tous les adsorbants et il augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employé.

Les résultats détaillés sont tabulés dans l'annexe B. Le taux d'élimination de ces colorants augmente respectivement pour les algues activées ainsi que le charbon actif de Merck lorsque les doses d'adsorbant augmentent jusqu'à atteindre un palier d'équilibre qui indique la dose optimum, une saturation (un maximum) de la capacité d'adsorption (exprimée en %) est atteinte pour tous les charbons.

Il est aisément compréhensible que le nombre des sites disponibles d'adsorption (l'aire de la surface disponible) augmente avec la dose d'adsorbant ce qui a donc, pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

Nous constatons que pour les deux colorants une dose de charbon actif de 8 g/L présente le taux le plus élevé, à part pour le charbon actif de Merck une dose de 4 g/L présente le taux le plus élevé pour la Safranine O. Par conséquent, cette concentration d'adsorbant a été utilisée pour toutes les manipulations.

Tableau II.22: Détermination des doses (g/L) pour l'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O.

	Charbon à base d'algue brune	Charbon à base d'algue verte	Charbon Merck
vert de Malachite	8 (g/L)	8 (g/L)	8 (g/L)
Safranine O	8 (g/L)	8 (g/L)	4 (g/L)

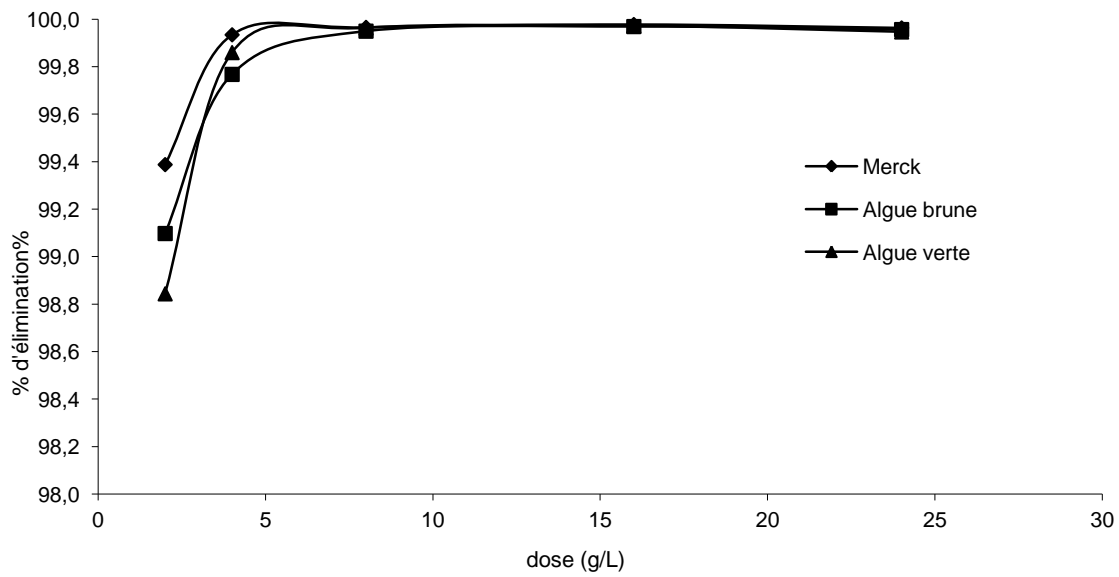


Figure II.46. Effet de la dose de l'adsorbant sur % d'élimination du vert de Malachite, par les adsorbants étudiés

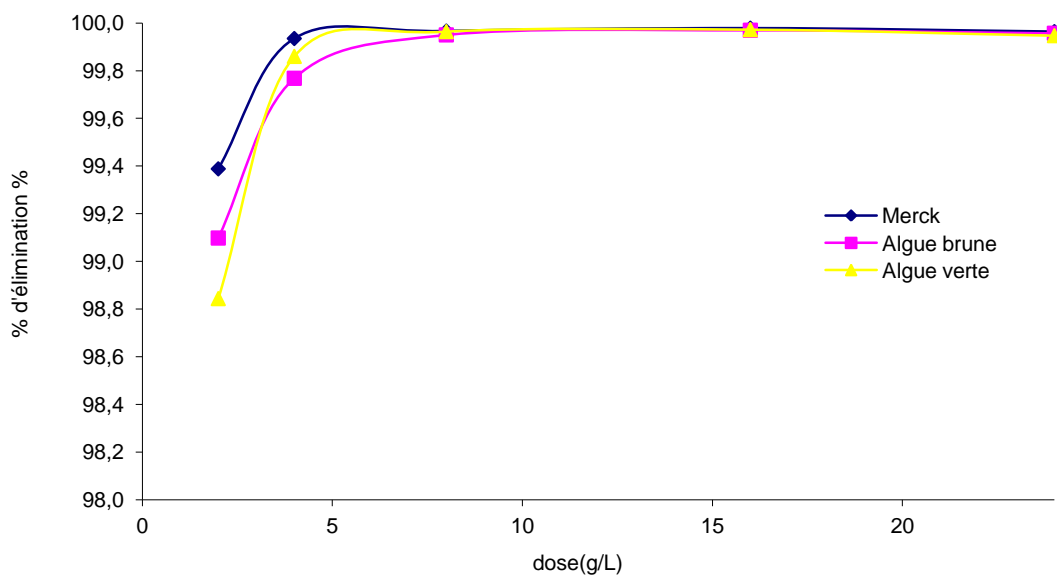


Figure II.47. Effet de la dose de l'adsorbant sur le % d'élimination de la Safranine O, par les adsorbants étudiés

II.3.3. 3. Effet du pH sur la cinétique d'adsorption par les algues

Le pH est un paramètre critique qui affecte l'ensemble du processus d'adsorption, en particulier l'adsorption de colorant [55, 62, 63]. Cependant, la charge de surface du type d'adsorbant peut être modifiée par le pH des solutions externes. Dans le cadre de notre travail, l'étude de l'adsorption du vert de Malachite par le charbon actif issu d'algues brune et verte est effectuée pour les valeurs de pH : 2, 4, 6, 8 et 10 et pour la Safranine O pour les valeurs de pH : 2, 4, 6, 8, 10 et 12 afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du polluant associé aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Les résultats d'adsorption en fonction du pH sont tabulés dans l'annexe A et sont représentés graphiquement sur les figures II.48 et II.49.

D'après ces figures on remarque que le pH de la solution a une légère influence sur le taux d'élimination du vert de Malachite mais le pH =4 présente le taux d'élimination le plus élevé pour les trois charbons. Les mêmes résultats ont été obtenues dans le cas de l'adsorption de la Safranine O par les deux algues activées, alors qu'une augmentation significative de la capacité d'adsorption a été observée pour le charbon actif commerciale de Merck quand le pH augmente. Cela est dû peut-être à la forte concentration des ions OH⁻ (environnement basique) en compétition avec les molécules de colorant (cationiques) pour les sites disponibles qui favorisent une attraction entre la surface adsorbante et le colorant chargé positivement [64].

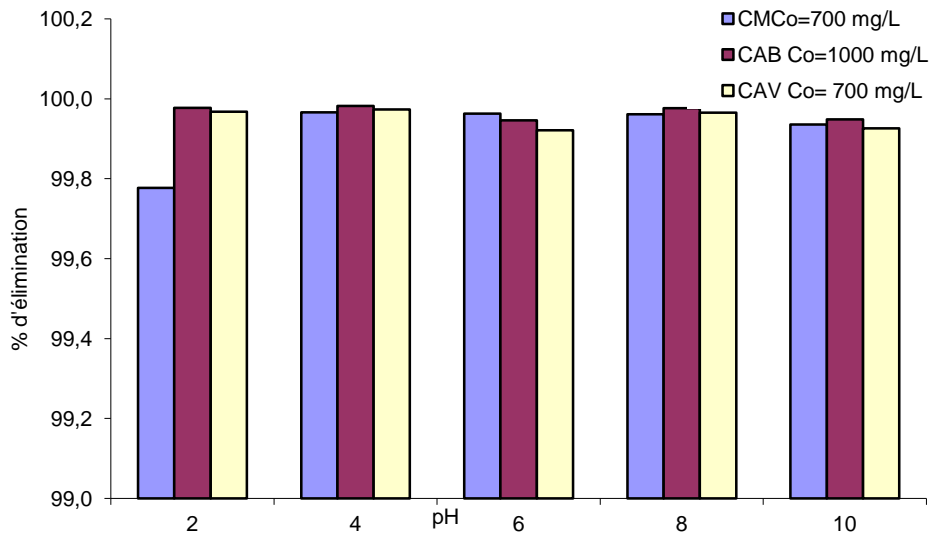


Figure II.48. Effet du pH sur l'adsorption du vert de Malachite par les algues.

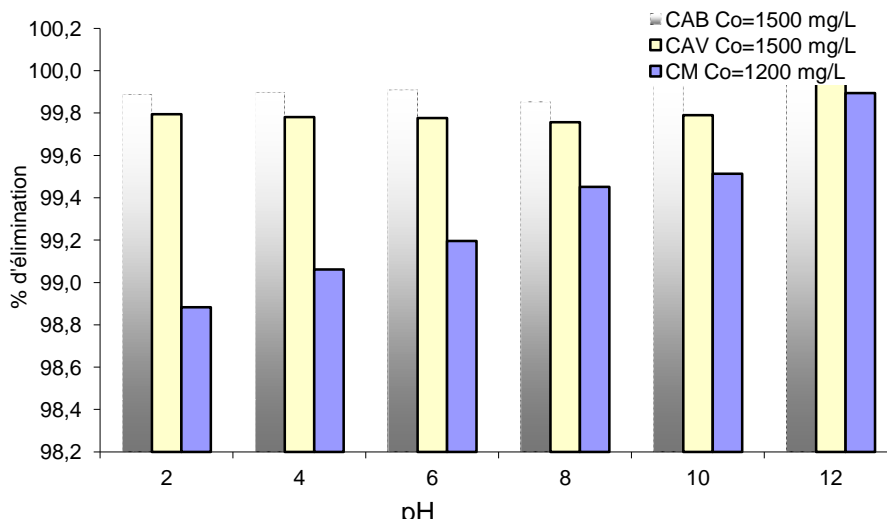


Figure II.49. Effet du pH sur l'adsorption de la Safranine O par les algues.

II.3.3. 4. Effet de la température sur le processus d'adsorption.

Les paramètres thermodynamique de l'adsorption comme la variation de l'enthalpie ΔH , l'entropie ΔS et l'énergie libre ΔG ; sont nécessaire pour résoudre les grandeurs de la variation des paramètres pendant le processus d'adsorption du au transfert de l'unité de mole de soluté de la solution vers l'interface solide [20,2 1]. Les équations (2 et 3) sont utilisées pour estimer ces fonctions thermodynamiques

Les tableaux II.24, II.25, II.26, II.27 regroupent les résultats de l'effet de la température sur les quantités adsorbées du vert de Malachite et de la Safranine O.

Tableau II.23 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du vert de Malachite par les algues activées et le charbon actif de Merck.

Température (°K)		298	303	313
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$		3,36	3,30	3,19
Charbon de Merck ($C_0=1300mg/L$)	Céq (mg/L)	128,67	86,87	15,30
	Taux d'élimination (%)	90,10	93,32	98,82
	$\ln K_d$	2,21	2,64	4,43
Algue verte	Céq (mg/L)	10,15	7,61	5,36
	Taux d'élimination (%)	98,87	99,15	99,40
	$\ln K_d$	4,47	4,76	5,12
Algue brune ($C_0=1000mg/L$)	Céq (mg/L)	6,39	5,10	2,52
	Taux d'élimination (%)	99,36	99,49	99,75
	$\ln K_d$	5,05	5,27	5,98

Tableau II.24 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Safranine O par les algues activées et le charbon actif de Merck.

Température (°K)		298	303	313
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$		3,36	3,30	3,19
Charbon de Merck ($C_0=1200mg/L$)	Céq (mg/L)	1,49	2,19	4,18
	Taux d'éliminatio(%)	99,88	99,82	99,65
	LnK_d	6,69	6,31	5,66
Algue Verte ($C_0=2500mg/L$)	Céq (mg/L)	2,28	3,39	4,18
	Taux d'élimination (%)	99,91	99,86	99,83
	$Ln K_d$	7,00	6,60	6,39
Algue brune ($C_0=2500mg/L$)	Céq (mg/L)	14,90	13,06	10,09
	Taux d'élimination (%)	99,40	99,48	99,60
	$Ln K_d$	5,12	5,25	5,51

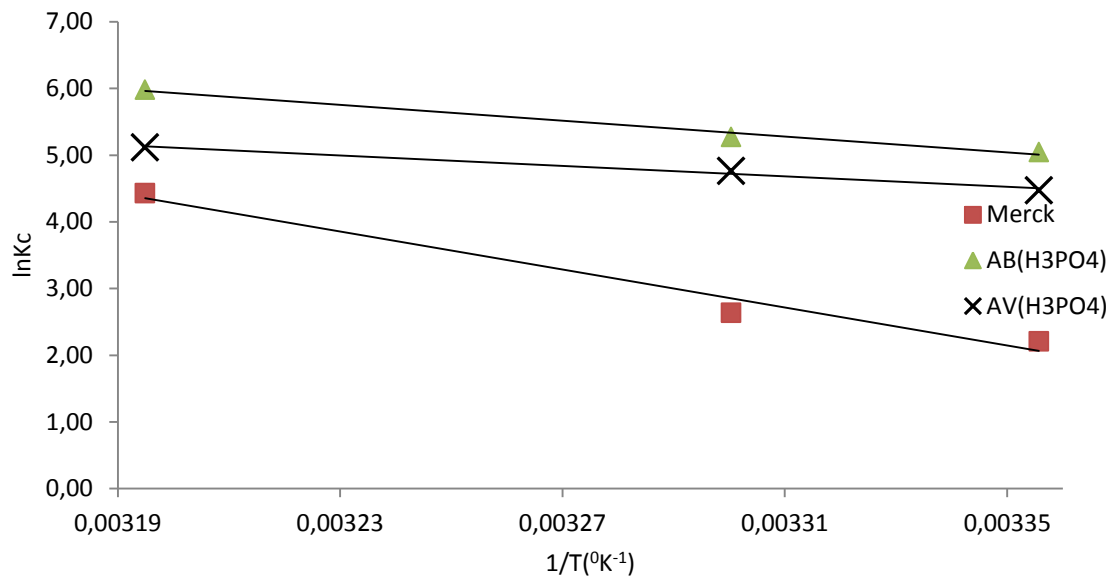


Figure II.50. Variation de la constante d'adsorption du vert de Malachite en fonction de la température.

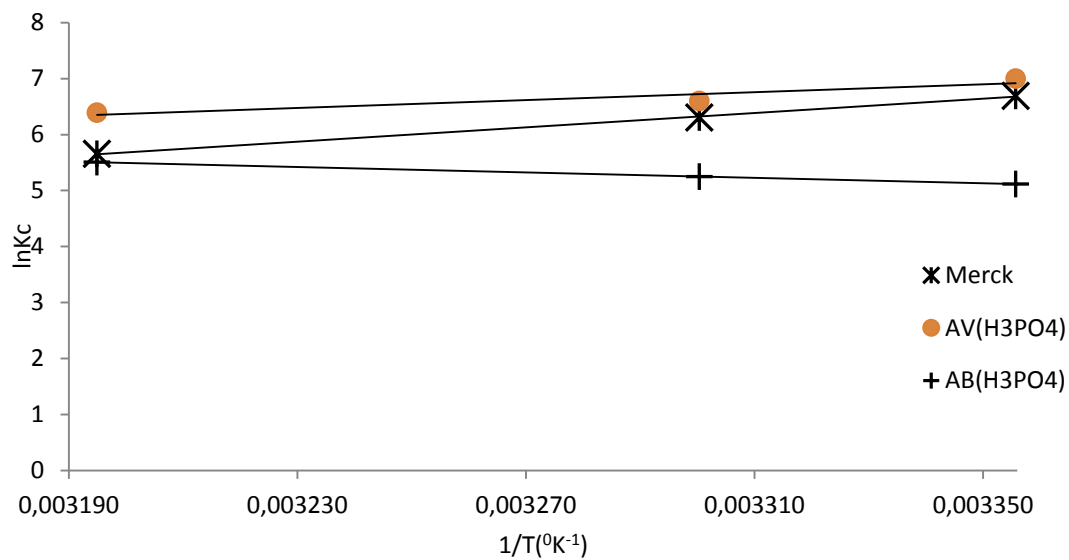


Figure II.51. Variation de la constante d'adsorption de la Safranine O en fonction de la température.

Tableau II.25 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du vert de Malachite par les algues activées et le charbon actif de Merck.

Adsorbants	Equation	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K $^\circ$)
		298K $^\circ$	303K $^\circ$	313K $^\circ$		
Merck	Y=-14239x+49,848 R ² =0,974	-5,47	-6,64	-11,53	118,38	0,414
Algue brune	Y=-5937,5x+24,931 R ² =0,988	-12,50	-13,29	-15,57	49,36	0,207
Algue verte	Y=-3918,6x+17,652 R ² =0,985	-11,08	-12,00	-13,32	32,58	0,147

Tableau II.26 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la SafranineO par les algues activées et le charbon actif de Merck.

Adsorbants	Equation	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K $^\circ$)
		298K $^\circ$	303K $^\circ$	313K $^\circ$		
Merck	Y=6398,7-14,793 R ² =0,999	-16,58	-15,88	-14,72	-53,20	-0,123
Algue brune	Y=-2441,5x+13,308 R ² =0,999	-12,68	-13,22	-14,34	20,30	0,111
Algue verte	Y=3547,3x-4,9832 R ² =0,878	-17,35	-16,630	-16,634	-29,49	-0,041

Une variation négative de l'énergie libre ΔG indique que le processus est rapide et spontané pour les deux colorants sur les trois charbons étudiés. Les valeurs positives de ΔH indiquent que le processus est endothermique pour l'adsorption du vert de Malachite sur les systèmes étudiés et pour l'adsorption de la Safranine O par le charbon actif issu d'algue brune. La valeur de l'entropie obtenue est positive, indiquant une augmentation de la quantité adsorbée. Ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat. Avant que l'adsorption se produise, les ions des colorants près de la surface des adsorbants sont dans un état plus ordonné.

La diminution de la capacité d'adsorption de la Safranine O par le charbon actif de Merck et le charbon actif issu d'algue verte activée par H_3PO_4 avec l'augmentation de la température est due au relevé de l'étape de désorption dans le mécanisme de l'adsorption indiquant que le processus est exothermique. Il est connu que, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces entre les sites actifs liant adsorbants et les molécules du colorant, et aussi entre les molécules du colorant adjacentes sur la phase adsorbée [65].

Les valeurs négatives de l'entropie dans le cas du charbon actif de Merck et le charbon actif issu algue verte activée par H_3PO_4 (-0,123 ; -0,041 KJ/mol) respectivement confirment bien que les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption [66].

II.3.3. 5. Effet de la force ionique sur l'adsorption

Des études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut causer une augmentation ou une diminution de l'adsorption des composés organiques [67, 68]. L'adsorption peut également être insensible aux variations de la force ionique.

L'effet de la force ionique se traduit par un écrantage quand les interactions électrostatiques attractives dominent sur les forces dispersives ce qui conduit à une diminution de la quantité adsorbée [69]. Quand les interactions électrostatiques dispersives dominent, la force ionique tend à écranter la répulsion entre les fragments chargés de polyélectrolyte, si bien que la quantité adsorbée augmente quand la force ionique est plus élevée [69].

Généralement, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, d'adsorbant et celles des agents employés pour contrôler la force ionique ($NaCl$, $NaNO_3$, $NaClO_4$, $CaCl_2$) éventuellement leur concentration [70, 71].

Pour étudier l'effet de la force ionique sur l'adsorption des deux colorants par les algues activées et le charbon actif de Merck, nous avons ajouté à nos mélanges des masses variables de sel ($NaCl$). Outre cela, il convient de mentionner, que des études thermiques doivent être

menées sur ces mélanges. Cela consiste, à suivre en fonction du temps et en absence de support, leur évolution, afin de pouvoir déceler d'éventuelles interactions.

Des expériences préliminaires ont été conduites sur des mélanges constitués par le sel (NaCl) à différentes concentrations ($10^{-1}M$, $10^{-2}M$ et $10^{-3}M$) et les colorants pour un temps de réaction déterminé précédemment en l'absence de support. Dans ces conditions, on n'a constaté aucune évolution thermique de ces mélanges étant donné que le spectre UV/visible de ce colorant n'a subi aucune variation dans son ensemble.

Les résultats obtenus sont regroupés les tableaux (II.28 et II.29) et représentés graphiquement dans les figures (II.51 et II 53).

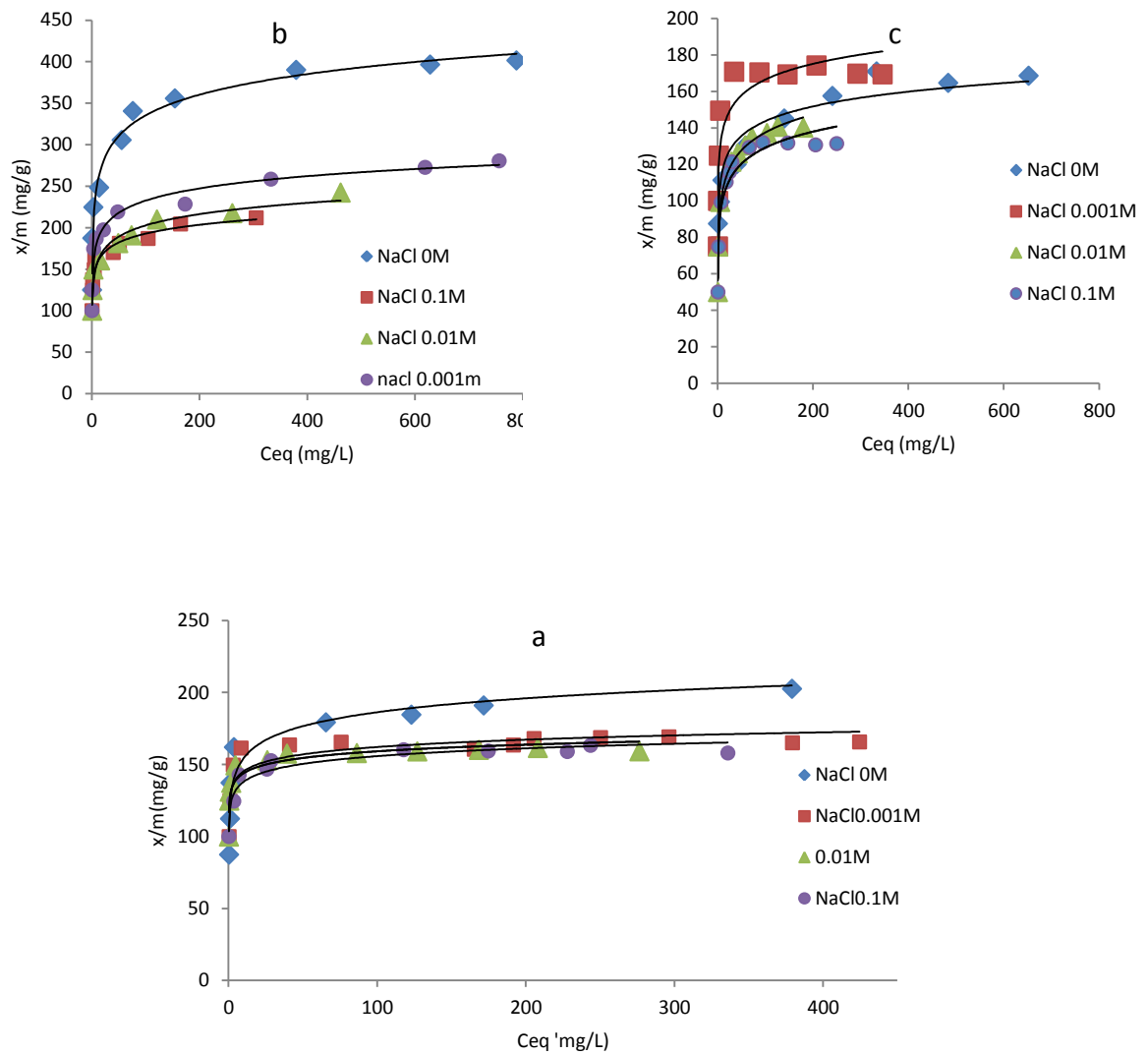


Figure II.52. Effet de la force ionique sur l'adsorption du vert de Malachite : (a) charbon actif de Merck , (b) algue brune, (c) algue verte .

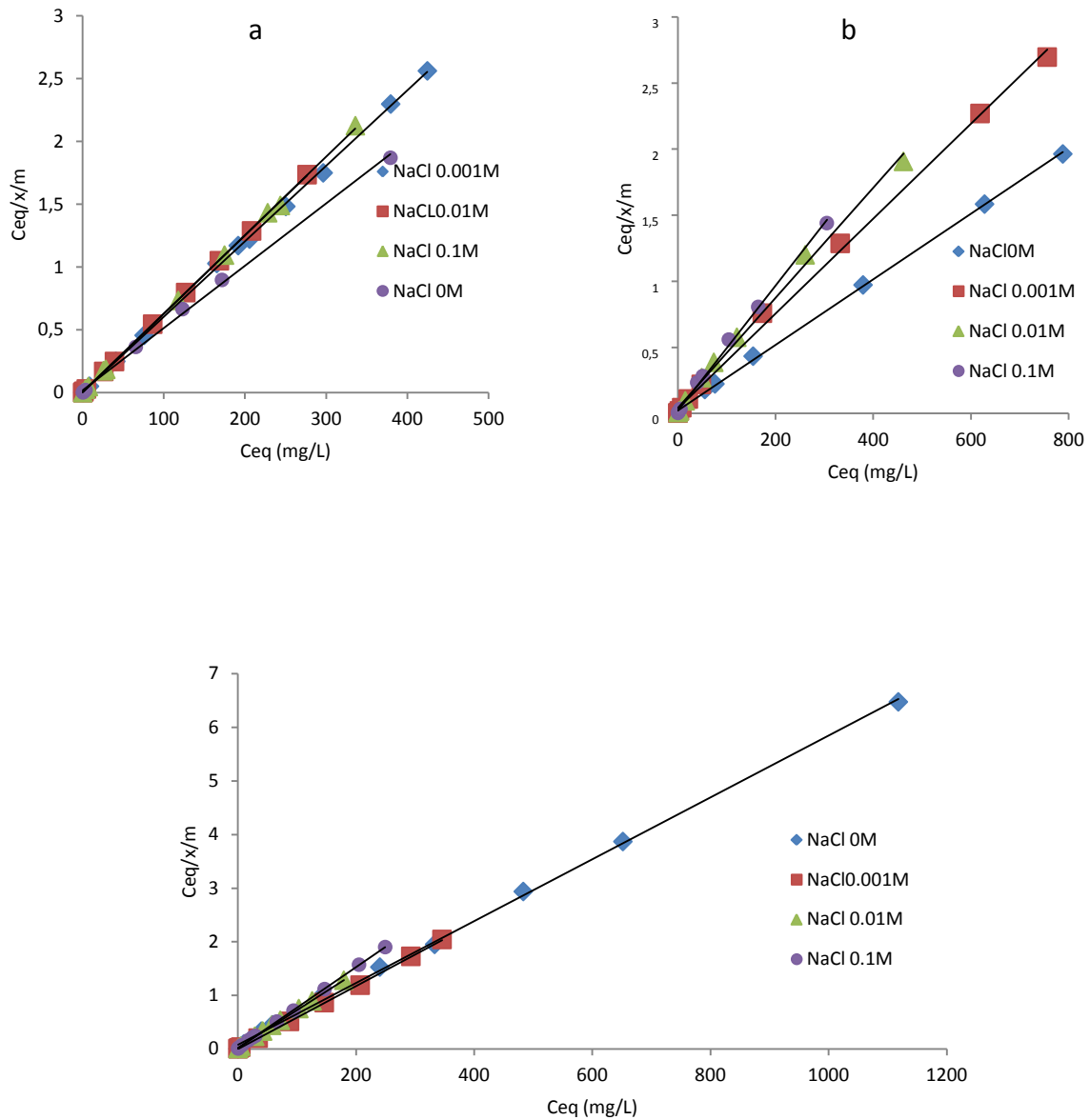


Figure II.53. Représentation de langmuir pour l'effet de la force ionique sur l'adsorption du vert de Malachite : (a) charbon actif de Merck ,(b) algue brune,(c) algue verte .

Tableau II.27 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du vert de Malachite sur les algues activées et le charbon actif de Merck.

Sel	Charbon actif Merck	Algue brune	Ague verte
NaCl (0M)	$Y = 0,005x + 0,018$ $R^2 = 0,99$ $b = 200 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0025x + 0,0288$ $R^2 = 0,99$ $b = 400 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0058x + 0,079$ $R^2 = 0,99$ $b = 172 \text{ mg/g}$
NaCl (0,001M)	$Y = 0,006x + 0,03$ $R^2 = 0,99$ $b = 166,7 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0036x + 0,036$ $R^2 = 0,99$ $b = 277 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0059x + 0,0009$ $R^2 = 0,99$ $b = 169.5 \text{ mg/g}$
NaCl (0,01M)	$Y = 0,0062x + 0,0025$ $R^2 = 0,99$ $b = 161,3 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0042x + 0,0405$ $R^2 = 0,99$ $b = 238 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0071x + 0,0202$ $R^2 = 0,99$ $b = 140 \text{ mg/g}$
NaCl 0.1M	$Y = 0,0062x + 0,0045$ $R^2 = 0,99$ $b = 161,3 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0047x + 0,02$ $R^2 = 0,99$ $b = 212,8 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0075x + 0,0151$ $R^2 = 0,99$ $b = 133 \text{ mg/g}$

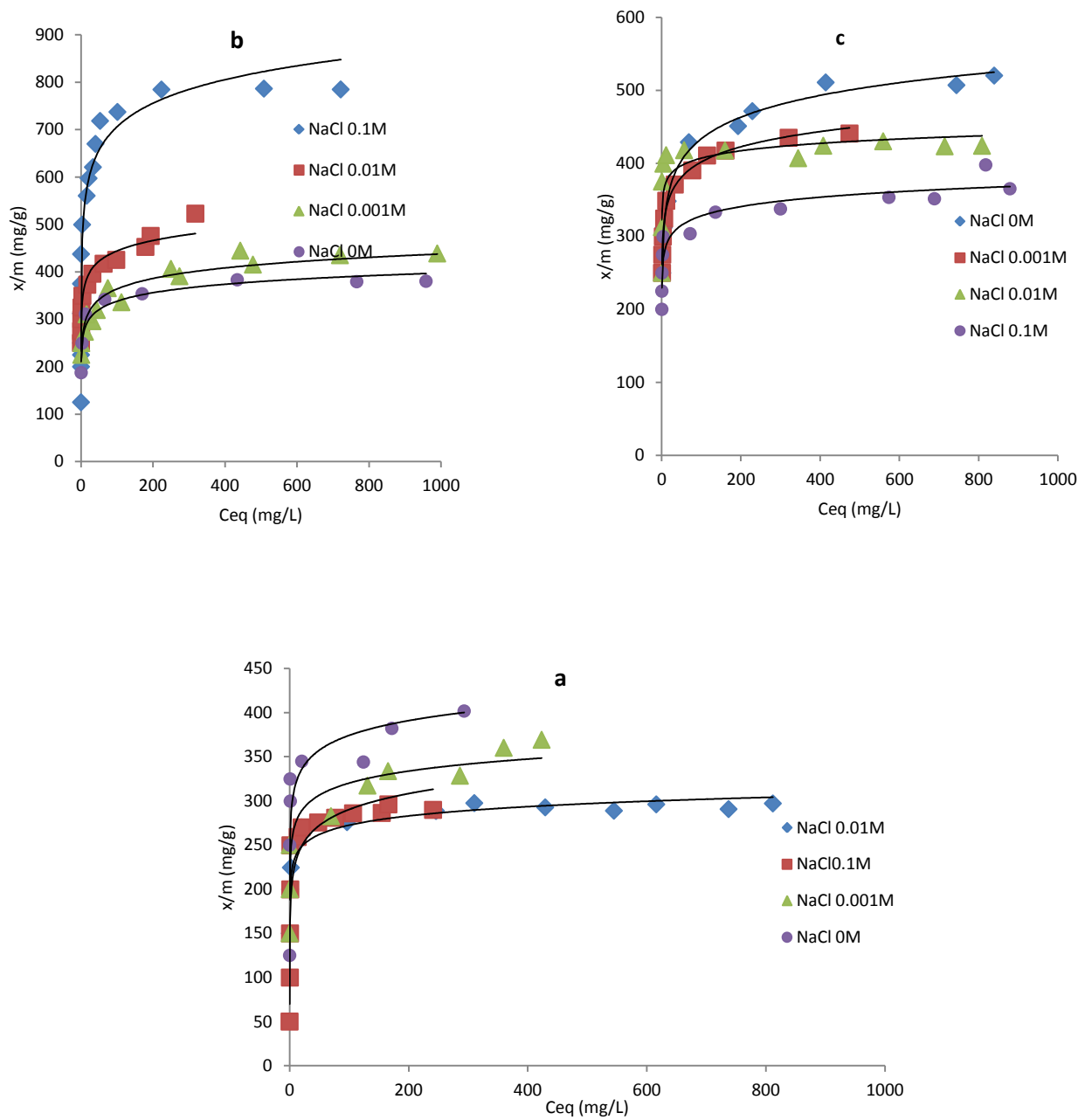


Figure II.54. Effet de la force ionique sur l'adsorption de la Safranine O : (a) charbon actif de Merck, (b) algue brune, (c) algue verte.

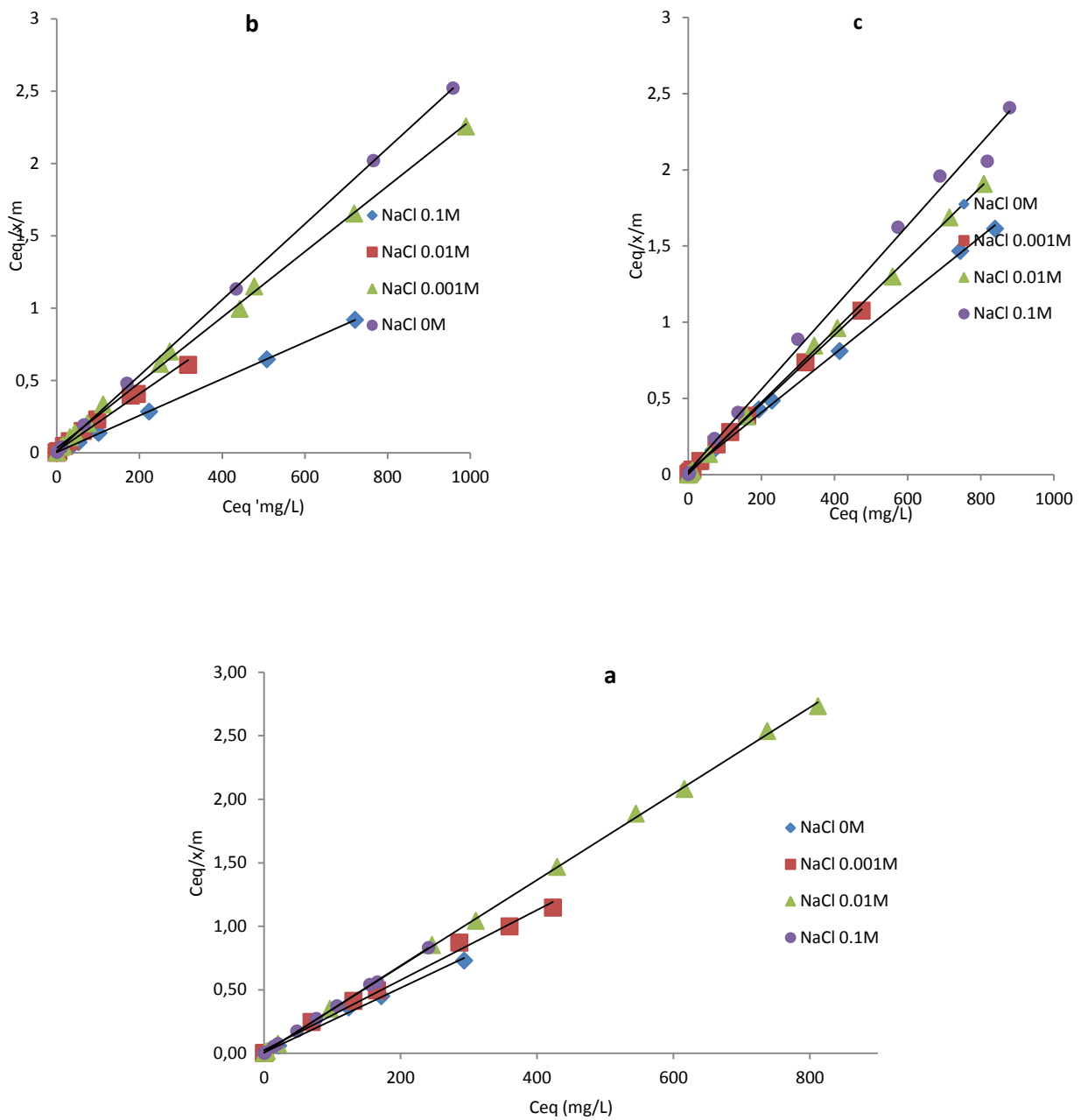


Figure II.55. Représentation de langmuir pour l'effet de la force ionique sur l'adsorption de la Safranine O : (a) charbon actif de Merck ,(b) algue brune,(c) algue verte .

Tableau II.28 : Effet de la force ionique sur l'adsorption de la Safranine O par les algues activées et le charbon actif de Merck.

Sel	Charbon actif Merck	Algue brune	Algue verte
NaCl (0M)	$Y = 0,0025x + 0,071$ $R^2 = 0,99$ $b = 400 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0026x + 0,0114$ $R^2 = 0,99$ $b = 384 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0019x + 0,0219$ $R^2 = 0,99$ $b = 526 \text{ mg/g}$
NaCl (0,001M)	$Y = 0,0028x + 0,0239$ $R^2 = 0,99$ $b = 357 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0023x + 0,0041$ $R^2 = 0,99$ $b = 434 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0023x + 0,0098$ $R^2 = 0,99$ $b = 434 \text{ mg/g}$
NaCl (0,01M)	$Y = 0,0034x + 0,0066$ $R^2 = 0,99$ $b = 294 \text{ mg/g}$	$Y = 0,002x + 0,0119$ $R^2 = 0,99$ $b = 500 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0024x + 0,031$ $R^2 = 0,99$ $b = 416 \text{ mg/g}$
NaCl (0,1M)	$Y = 0,0034x + 0,004$ $R^2 = 0,99$ $b = 294 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0013x + 0,0041$ $R^2 = 0,99$ $b = 769 \text{ mg/g}$	$Y = 0,0027x + 0,0224$ $R^2 = 0,99$ $b = 370 \text{ mg/g}$

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration de NaCl de 0,001 à 0,1 engendre une diminution de la capacité d'adsorption du vert de Malachite par les deux algues activées ceci peut être expliqué par la compétition entre les ions Na^+ et le colorant cationique, l'adsorption par le charbon actif de Merck n'était pas influencé par la présence du sel. La même remarque pour la Safranine O sauf pour l'algue brune activée par H_3PO_4 on remarque que l'ajout du NaCl augmente la capacité d'adsorption du colorant de 434 à 769 mg/g. Cette augmentation est due à des interactions électrostatiques et peut également être attribuée à l'agrégation des molécules de colorant induits par l'action des ions de sel, ce qui augmente le taux d'adsorption des colorants [72, 73].

Et par conséquent, l'augmentation de la quantité adsorbée. Même résultat a été obtenu pour le bleu de Métylène par H.Chenet al [74], le RDB par Shanmugam Arivoli [75] et le vert de Malachite par M. Hema [76].

II.3.4. Isotherme d'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O par le charbon actif issu des algues et le charbon actif de Merck.

Avant d'entamer l'étude de l'isotherme d'adsorption, il nous a paru utile d'établir une bibliographie récente de l'adsorption des colorants étudiés. Le tableau II.31 regroupe quelques résultats obtenus pour différents chercheurs. Nous pouvons dire que les capacités d'élimination des substances considérées varient largement en fonction de l'adsorbant utilisé.

Rappelons qu'à une température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C (exprimée en mg/L).

La figure II.56 montre les isothermes d'adsorption du vert de Malachite par les trois charbons actifs. La figure montre clairement la plus grande capacité d'adsorption obtenue par le charbon actif issu d'algue brune. L'accroissement de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale est dû au fait qu'en présence d'une concentration élevée en adsorbat, les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbant deviennent nettement plus élevées comme l'affirment aussi Martin et al et Kifiuani et al [77,13]. Il y a donc un effet de masse. Plus la masse de soluté en solution est élevée plus grande est l'adsorption du soluté sur le charbon actif.

L'adaptation du modèle de Langmuir pour les trois systèmes est représentée sur la figure II.56 avec des coefficients de corrélation satisfaisants $R^2 > 0,99$. Avec des capacités d'adsorption de 400 mg/g, 172 mg/g et 217 mg/g et les valeurs de R_L de 0,0023, 0,0067, 0,0045 pour l'algue brune, l'algue verte et le charbon actif de Merck respectivement. Ceci veut dire que l'adsorption de la Safranine sur les charbons étudiés est favorable et le charbon actif à base d'algue brune présente un meilleur potentiel d'adsorption pour le vert de Malachite.

Le modèle de Freundlich aussi décrit bien l'adsorption du vert de Malachite par les charbons à base d'algue verte et à base d'algue brune avec des coefficients de corrélation 0,95 et 0,93. Ce modèle ne convient pas pour le charbon actif de Merck avec coefficients de corrélation 0,83.

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique [78].

L'application de ce modèle pour les résultats expérimentales obtenus en traçant Q_e en fonction de $\ln C_{eq}$ donne un bon ajustement linéaire avec des coefficients de corrélation R^2 entre 0,91 et 0,98, les constantes de Temkin A_1 qui est la constante de liaison à l'équilibre et la constante B liée à la chaleur d'adsorption sont calculées à partir du tracé Q en fonction $\ln C_{eq}$ d'après les résultats reportés dans le tableau II.30 l'adsorption est considérée chimisorption. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature [79].

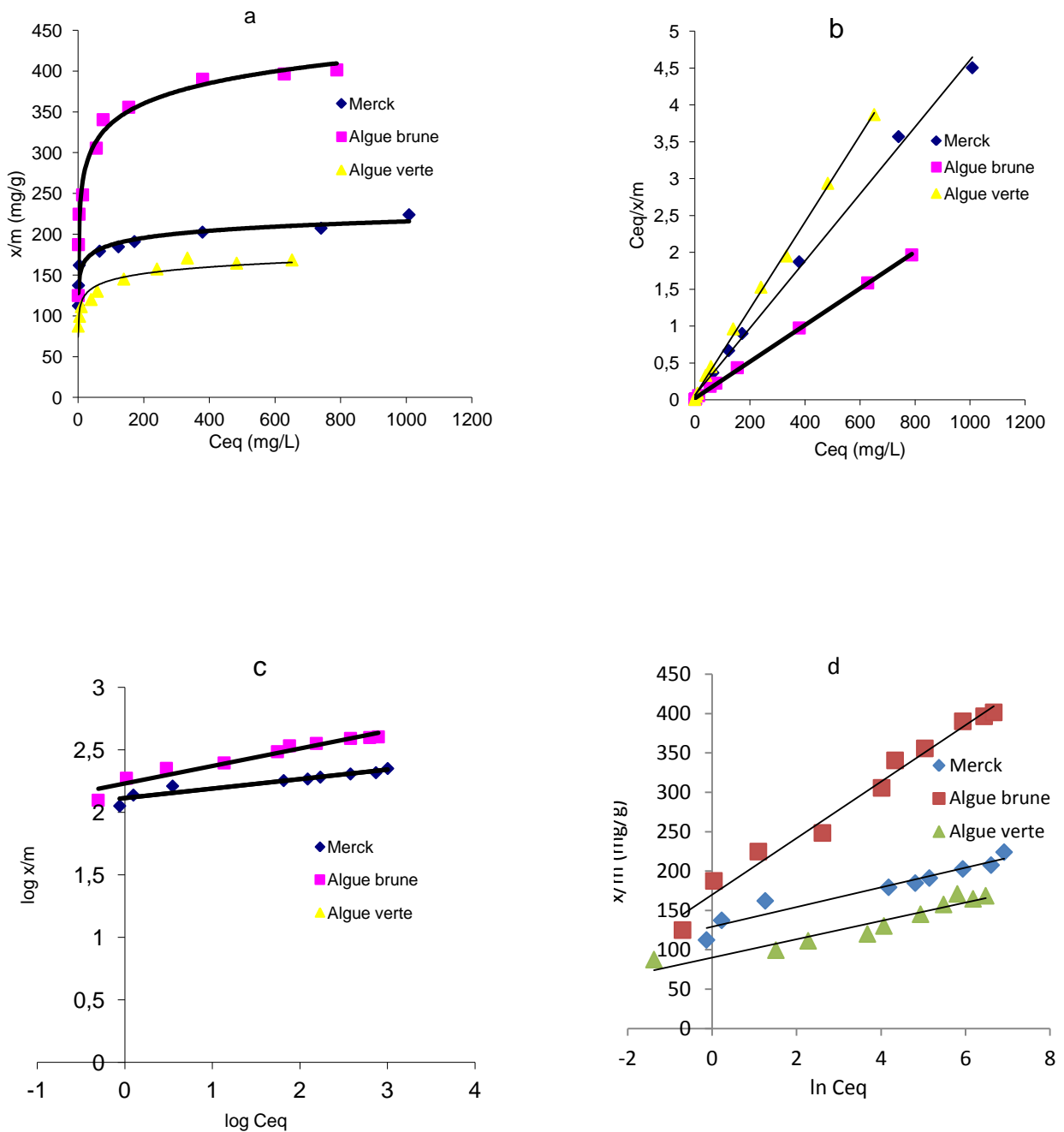


Figure II.56. Isotherme d'adsorption du vert de Malachite par les algues et le charbon actif de Merck (a): Représentation non linéaire du modèle de Langmuir (b): Représentation linéaire du modèle de Langmuir (c): Représentation linéaire du modèle du Freundlich (d): Représentation linéaire du modèle de Temkin.

Tableau II.29 : Résultats des isothermes d'adsorption du vert de Malachite par les algues activées et le charbon actif de Merck

Charon actif	Equation de Langmuir	Freundlich	Equation de Temkin
Algue brune	Y = 0,0025 x + 0,0228 R ² =0,99, b=400 mg/g K _L =0,109 R _L =0,0023	Y=0,1398x + 2,2321 R ² =0,94 n=7,15 K=169,82	Y=35,87x + 170,11 R ² =0,98, B=35,87 lnA=4,74
Algue verte	Y = 0,0058x + 0,079 R ² =0,99 b=172 mg/g K _L =0,074 R _L =0,0067	Y=0,092x + 1,9646 R ² =0,96 n=10,87 K=92,17	Y=11,66x + 89,96 R ² =0,91, B=11,66 lnA=7,71
Charbon actif Merck	Y = 0,0046x + 0,053 R ² =0,99 b=217 mg/g K _L =0,087 R _L =0,004	Y=0,0925x + 2,07 R ² =0,88 n=10,81 K=117,49	Y=12,505x + 129,3 R ² =0,93 B=12,505 Ln A=10,33

Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption de la Safranine O sur les trois charbons actifs, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations d'isotherme. Les paramètres et le coefficient de corrélation (R²) sont récapitulés dans le tableau II.30.

Comme il est montré sur la figure II. 57, ces isothermes obéissent au modèle de Langmuir pour tous les systèmes étudiés et les modèles de Freundlich et temkin s'appliquent seulement dans le cas de l'adsorption de la Safranine O sur les charbons actifs préparés.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir portée graphiquement donne des coefficients de corrélation de 0,99 pour les charbons actifs utilisés et Les valeurs de R_L sont respectivement 0,001, 0,0023, 0,0025 pour l'algue brune, l'algue verte et le charbon actif de Merck. Ces valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption de la Safranine O sur les charbons étudiés est favorable.

La plus grande capacité d'adsorption a été obtenue pour le charbon actif à base d'algue verte avec b = 526,31mg/g suivi du charbon actif de Merck et charbon actif à base d'algue brune avec une capacité d'adsorption 400 mg/g et 384 mg/g, respectivement.

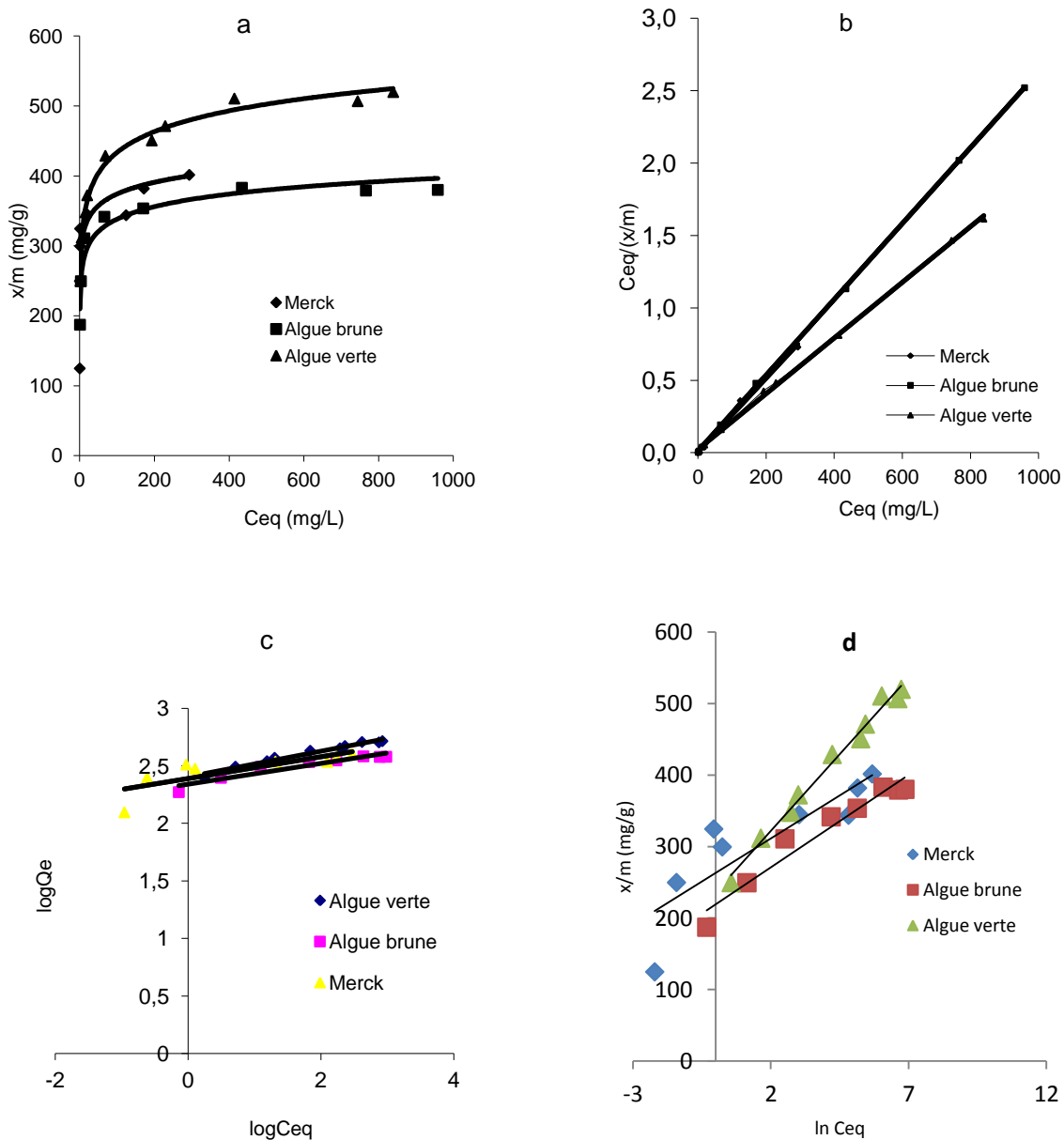


Figure II.57. Isotherme d'adsorption de la Safranine O par les algues et le charbon actif de Merck (a) : Représentation non linéaire du modèle de Langmuir (b) Représentation linéaire du modèle de Langmuir (c) : Représentation du modèle Freundlich (d) : Représentation linéaire du modèle de temkin.

Tableau II.30: Résultats des isothermes d'adsorption de la Safranine O par les algues activées et le charbon actif de Merck.

Charon actif	Equation de Langmuir	Freundlich	Equation de Temkin
Algue brune	$Y = 0,0026x + 0,0114$ $R^2 = 0,99$, $b = 384$ mg/g $K_L = 0,228$ $R_L = 0,001$	$Y = 0,0904x + 2,34$ $R^2 = 0,90$ $n = 11,06$ $K = 218,77$	$Y = 25,84x + 219,19$ $R^2 = 0,94$, $B = 25,84$ $\ln A = 8,48$
Algue verte	$Y = 0,0019x + 0,0219$ $R^2 = 0,99$, $b = 526,31$ mg/g $K_L = 0,087$ $R_L = 0,0023$	$Y = 0,1118x + 02,4044$ $R^2 = 0,97$ $n = 8,47$ $K = 253,74$	$Y = 42,89x + 236,04$ $R^2 = 0,99$, $B = 42,89$ $\ln A = 5,50$
Charbon actif Merck	$Y = 0,0025x + 0,0071$ $R^2 = 0,99$, $b = 400$ mg/g $K_L = 0,35$ $R_L = 0,0015$	$Y = 0,0939x + 2,39$ $R^2 = 0,61$, $n = 10,64$, $K = 245,47$	$Y = 24,088x + 263,22$ $R^2 = 0,74$, $B = 24,08$ $\ln A = 10,92$

Tableau II.31: comparaison des capacités d'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O sur différents adsorbants.

Adsorbant	Q _{max} (mg/g)	référence
vert de Malachite		
Zeste de citron	51,7	[80]
Jute fiber carbon	137	[81]
Fibres du tronc du palmier à l'huile	150	[82]
Zeste d'orange	484	[83]
Bentonite	7,72	[84]
Perle de chitosane	93,5	[85]
Polygonum orientale linn	480	[86]
Grain de café dégraissé	55,3	[87]
Rotin scuire de bois	62,7	[88]
Rices traw derived char	148,74	[89]
Coque d'arachide	222.22	[90]
lignite	149	[91]
Algue marine caulerpa racemosa var.cylindracea	18,88	[50]
Argile marocaine	53,78	[92]
Safranine O		
Terre décolorante traitée	473,6	[93]
Rice husk carbon	294,1	[94]

II.3.5. Cinétique d'adsorption

II.3.5. 1. Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par les algues activées et par le charbon actif Merck

Les graphiques des représentations linéaires du $\log (q_e - q_t)$ en fonction de t pour l'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune, l'algue verte et le charbon actif de Merck représentés sur les Figures II.58, II.59, II.60, ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses (k_1) et les coefficients de corrélation. Les valeurs de q_e et k_1 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de tels graphes.

Pour l'étude cinétique pseudo-premier ordre, les valeurs de coefficient de corrélations R^2 sont faibles et les deux valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et calculé sont largement différentes, ce qui élimine le modèle du pseudo premier ordre.

L'étude cinétique pseudo-deuxième ordre appliqué à cette étude. On remarque que les valeurs des coefficients de corrélations R^2 sont entre 0,9999 et 1 pour les deux algues et le charbon actif commercial de Merck, on remarque aussi que les deux valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et graphique sont très proches et par conséquent on peut conclure que l'adsorption du vert de Malachite par nos charbons actifs à base d'algues (brune et verte) est régie par une cinétique du deuxième ordre.

Le taux de diffusion d'intraparticule, présente trois étapes : la première étape attribuée à la diffusion rapide de l'adsorbant par la solution sur la surface externe de l'adsorbant et la deuxième décrit l'étape progressive d'adsorption (présentée graphiquement sur les figures II.58, II.59, II.60 où la vitesse de diffusion d'intraparticule est lente [95]. Cette étape suivie d'un plateau (étape 3) est attribuée à l'étape finale d'équilibre. k_{int} est une constante représentant le taux de diffusion intraparticule, et ces valeurs sont déterminées à partir de la pente de la deuxième partie linéaire. Dans l'ordonnée à l'origine la constante C donne une indication sur l'épaisseur de couche limite du vert de Malachite vers l'adsorbant. Plus cette constante est grande, plus l'effet de la couche limite est grand. D'après le tableau ci-dessus le modèle intraparticulaire décrit la cinétique d'adsorption du vert de Malachite par les deux algues activées ainsi que le charbon actif de Merck. Les courbes indiquent une caractéristique linéaire que la diffusion intraparticule commande le processus d'adsorption [49].

L'application de l'équation de Richie aux données expérimentales. en traçant $1/q_t$ en fonction de $1/t$ pour deux différentes concentrations du vert de Malachite pour les adsorbants étudiés. Nous avons observé les valeurs de q_e selon l'équation sont assez proches des résultats expérimentaux.

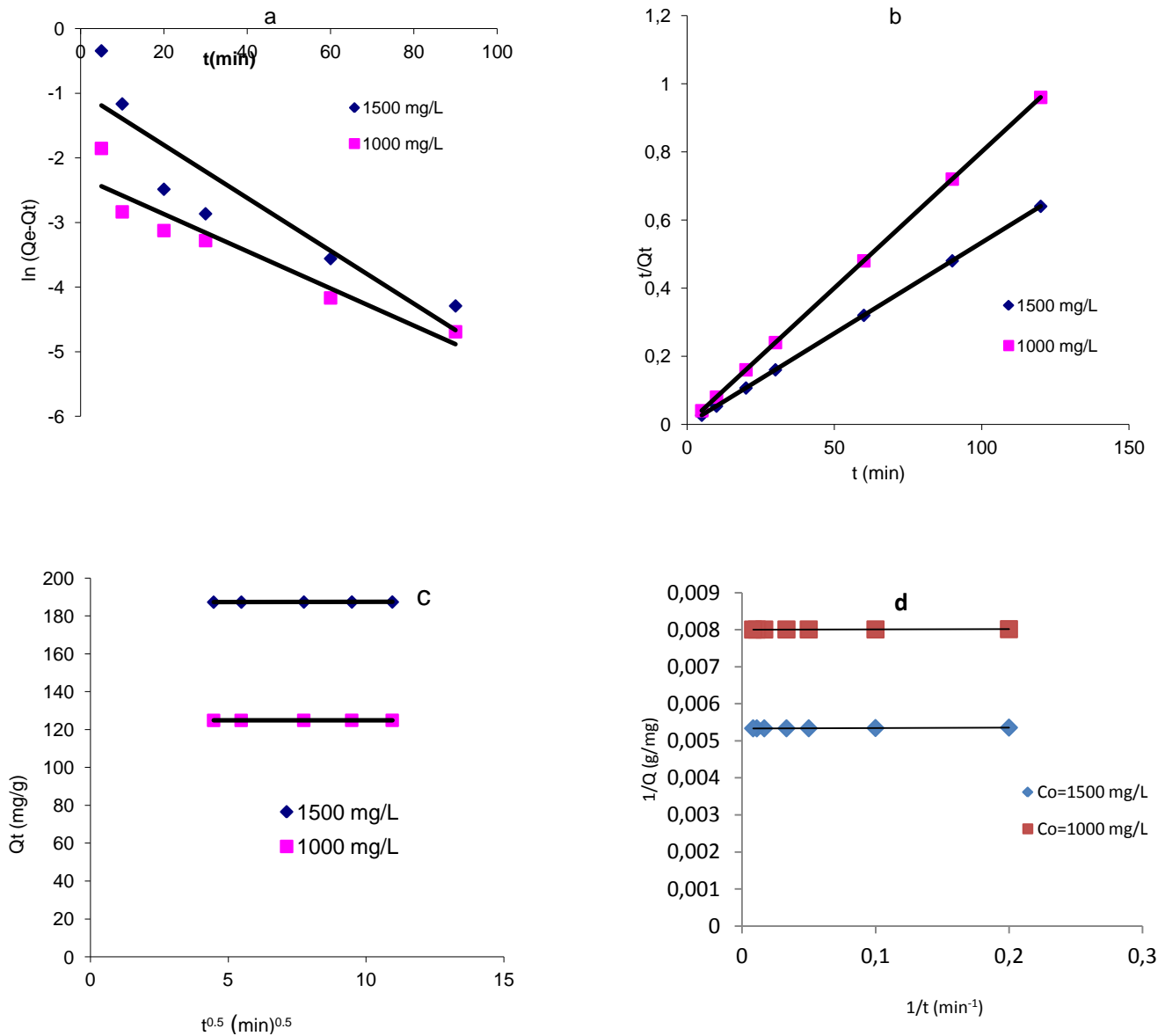


Figure II.58. Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par l'algue brune activée chimiquement par l'acide phosphorique. Ordre 1 (a), ordre 2 (b), intraparticule diffusion (c), Ritchie (d).

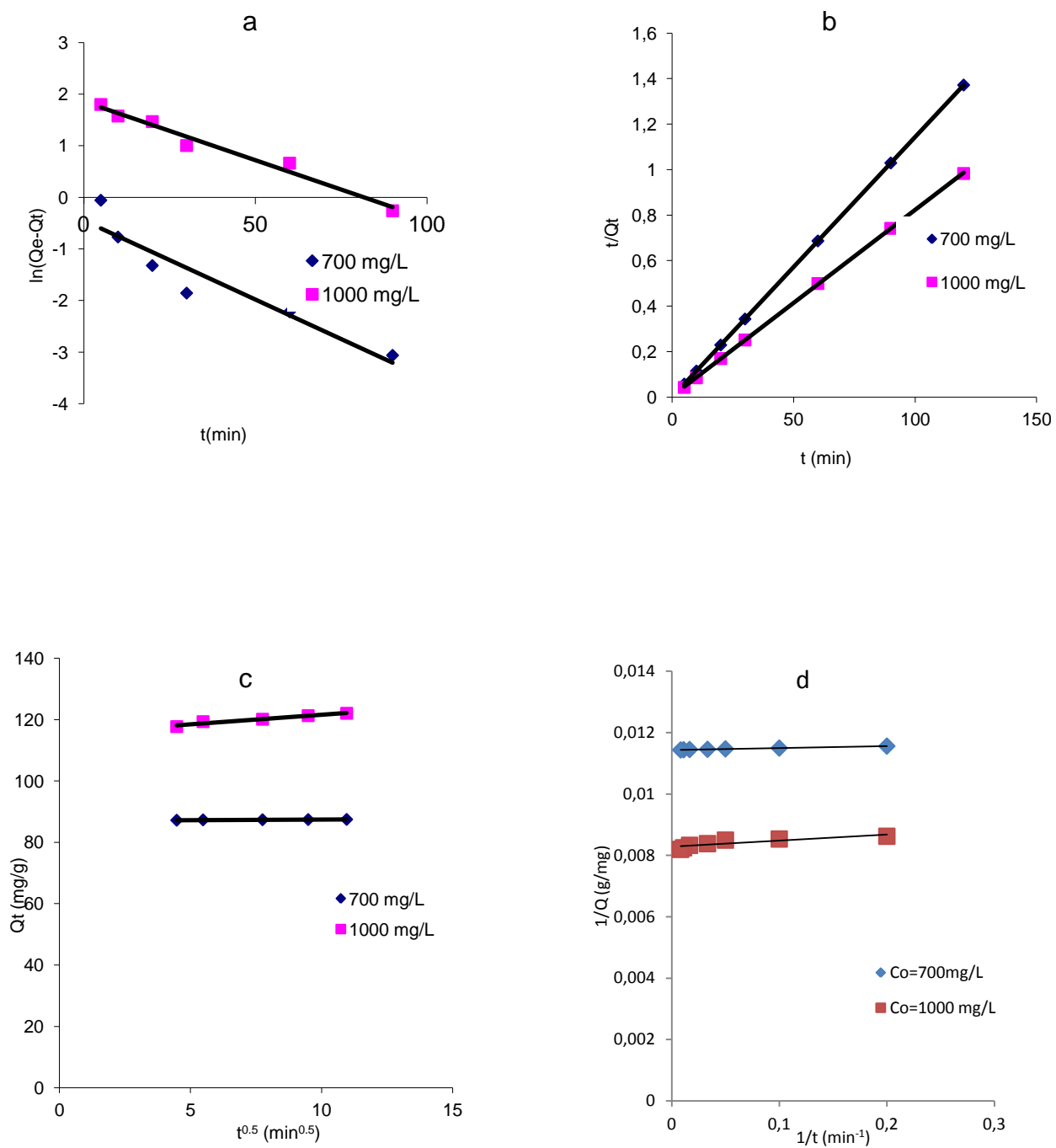


Figure II.59. Cinétique d'adsorption du vert de Malachite par l'algue Verte activée chimiquement par l'acide phosphorique. Ordre1(a), ordre2 (b), intraparticulaire diffusion (c), Ritchie (d).

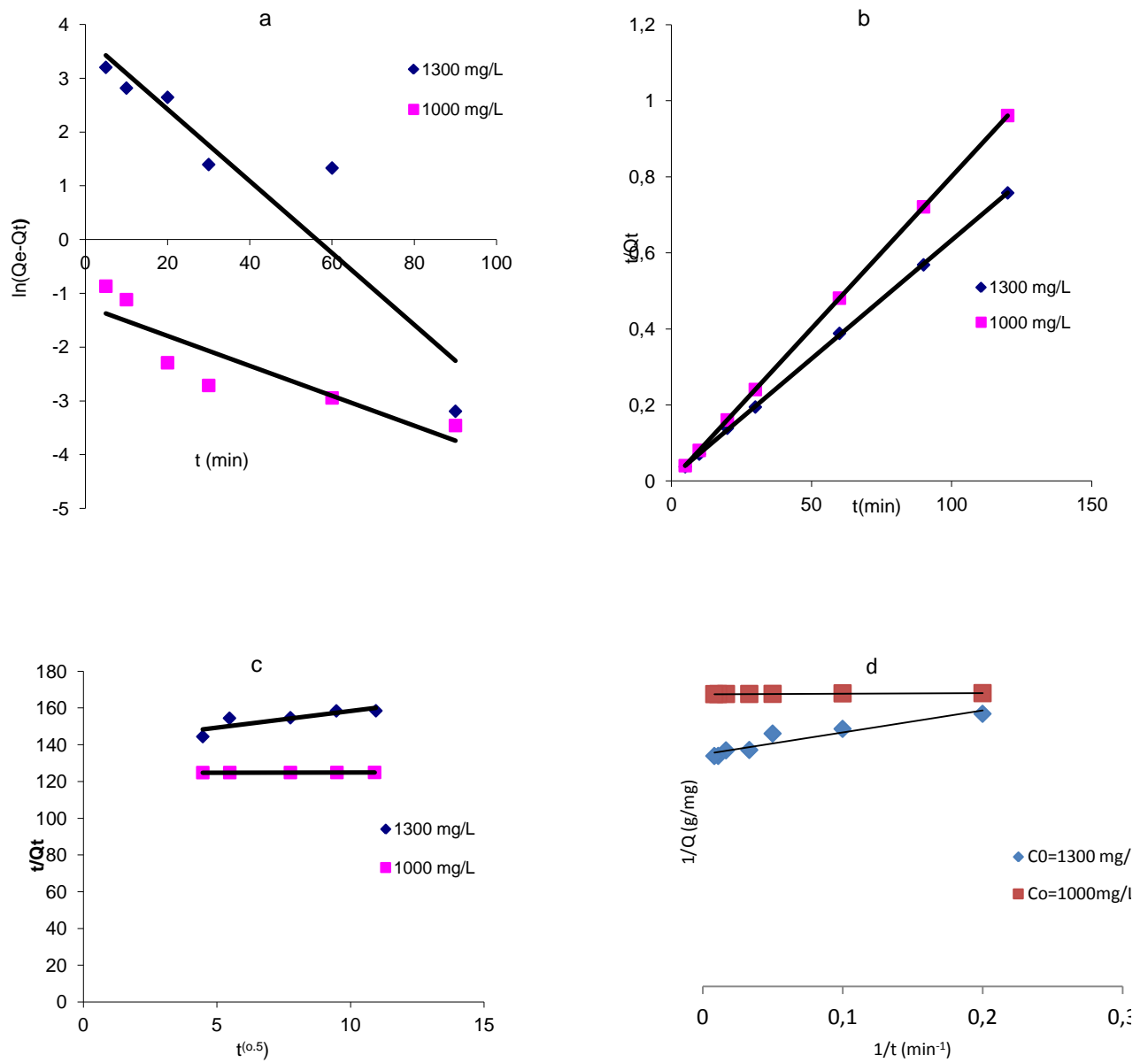


Figure II.60. Etude cinétique de l'adsorption du vert de Malachite par le charbon actif de Merck. Ordre1(a), ordre2(b), intraparticule diffusion (c), Ritchie (d).

Tableau II. 32 : Résultats de la cinétique d'adsorption du vert de Malachite.

matériaux	CAB		CAV		CM	
	1000	1500	700	1000	1000	1300
Co (mg/L)	1000	1500	700	1000	1000	1300
$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	124,9	187,4	87,45	122,03	124,88	158,42
Pseudo-1 ^{ère} ordre						
q_e (calc) (mg/g)	0,1	0,373	0,639	6,41	0,290	42,87
k_1 ($\times 10^2 \text{ min}^{-1}$)	2,87	4,09	30,6	22,8	2,78	6,68
R^2	0,8915	0,8331	0,89	0,745	0,7837	0,8681
Pseudo-2 ^{ème} ordre						
q_e (calc) (mg/g)	125	188,7	87,45	121,9	125	161,29
k_2 (g/mg min)	1,066	0,3120	0,639	0,0100	0,32	0,00417
h (mg/g min) 10^{-3}	16,656	11,11	30,6	149,25	5	1
R^2	1	1	0,89	0,9999	1	0,9999
Intraparticule diffusion						
k_{int} (mg/g min ^{1/2})	0,0093	0,0122	0,0371	0,8322	0,0137	1,8019
C (mg/g)	124,86	187,27	87,05	113,16	124,73	140,31
R^2	0,9946	0,9641	0,9357	0,9755	0,9427	0,715
Ritchie						
k_r (min ⁻¹)	1,28	0,28	0,21	0,034	0,64	0,0068
Q_e (mg/g)	125	188,68	87,72	120,5	125	156
R^2	0,97	0,99	0,99	0,76	0,93	0,90

II.3.5.1. Cinétique d'adsorption de la Safranine O par les algues activées et par le charbon actif Merck

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des trois modèles Lagergren premier et second ordre, diffusion intraparticulaire et le modèle de Ritchie. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.33 et représentés graphiquement sur les figures II.61, II.62 et II.63.

La validité de l'équation de Lagergren est d'abord testée en traçant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t . D'après les figures ci dessous, il est clair que l'équation de Lagergren premier ordre n'est pas applicable dans le cas de l'élimination de la Safranine O sur les trois types des supports étudiés. Le tableau II.33 résume les valeurs obtenues à partir de la linéarisation. D'après ce tableau, on remarque que les deux valeurs de la capacité maximale expérimentale et calculée pour les trois charbons sont différentes et, nous remarquons que les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont inférieure de 0,90 ce qui élimine le pseudo premier ordre.

A partir de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre et sa forme linéaire, la constante de vitesse k_2 peut être calculée graphiquement en traçant q_t/t en fonction de t . Les figures montrent que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre avec un bon coefficient de corrélation, les deux valeurs de la capacité maximale expérimentale et calculée pour les trois charbons aux deux concentrations sont très proches.

L'application de l'équation diffusion intraparticulaire, aux données expérimentales pour l'adsorption de la Safranine O sur les charbons actifs préparés et le charbon actif de Merck, en traçant q_t en fonction de $t^{0.5}$.

Les valeurs de l'ordonnée à l'origine donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important. la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire.

Nous avons observé qu'il y a trois étapes linéaires. Au début de l'adsorption, il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores (représenté graphiquement), et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire.

Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite. La valeur de K_{int} augmente avec l'augmentation de la concentration initiale ceci pour les charbons actifs à base d'algue verte et brune ainsi que le charbon commercial Merck. On remarque aussi que la valeur de C de la couche limite augmente au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration initiale du colorant, cette augmentation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite.

Pour le modèle de Ritchie qui suppose qu'un adsorbant est adsorbé sur deux sites de la surface d'adsorbant. L'application de l'équation de ce modèle aux données expérimentales, en traçant $1/q_t$ en fonction de $1/t$ pour deux différentes concentrations de la Safranine pour les adsorbants étudiés. Nous avons observé les valeurs de q_e selon l'équation sont assez proches des résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation supérieur de 0,90.

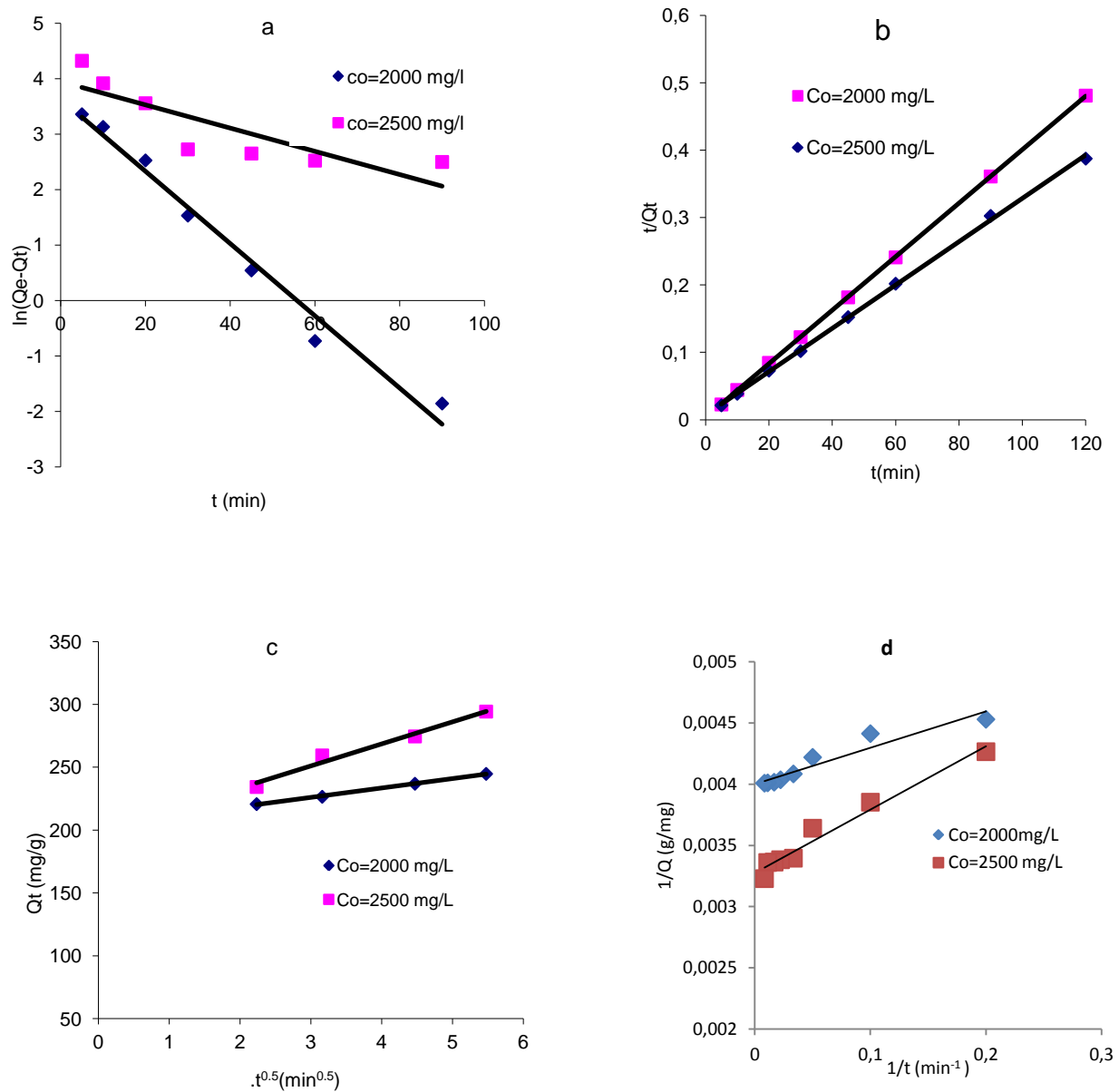


Figure II.61. Etude cinétique de l'adsorption de la Safranine O par l'algue brune. Ordre 1(a), ordre 2 (b), intraparticule diffusion (c), Ritchie (d).

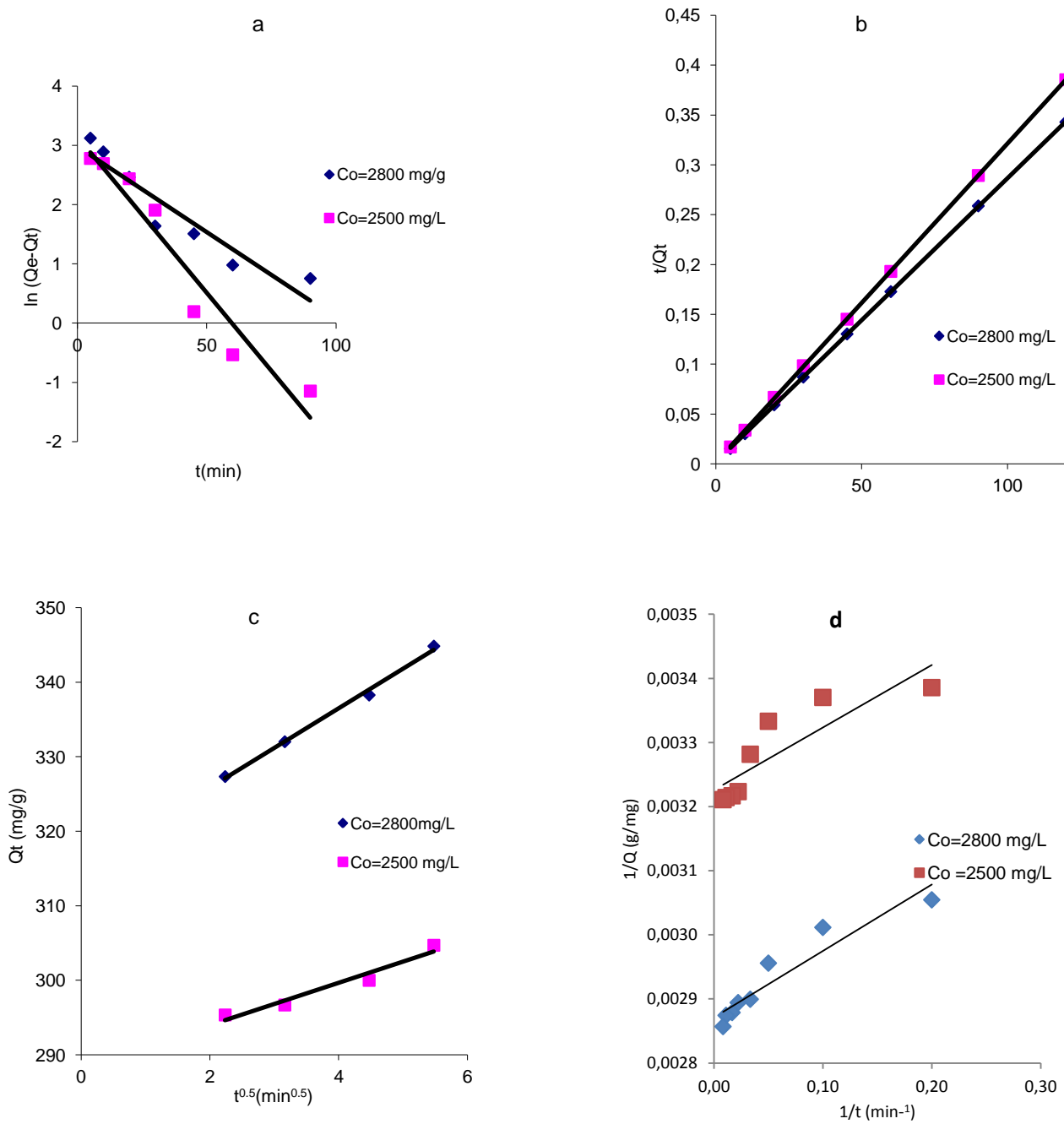


Figure II.62. Etude cinétique de l'adsorption de la Safranine O par l'algue verte ordre 1 (a), ordre 2 (b), intraparticule diffusion (c), Ritchie (d).

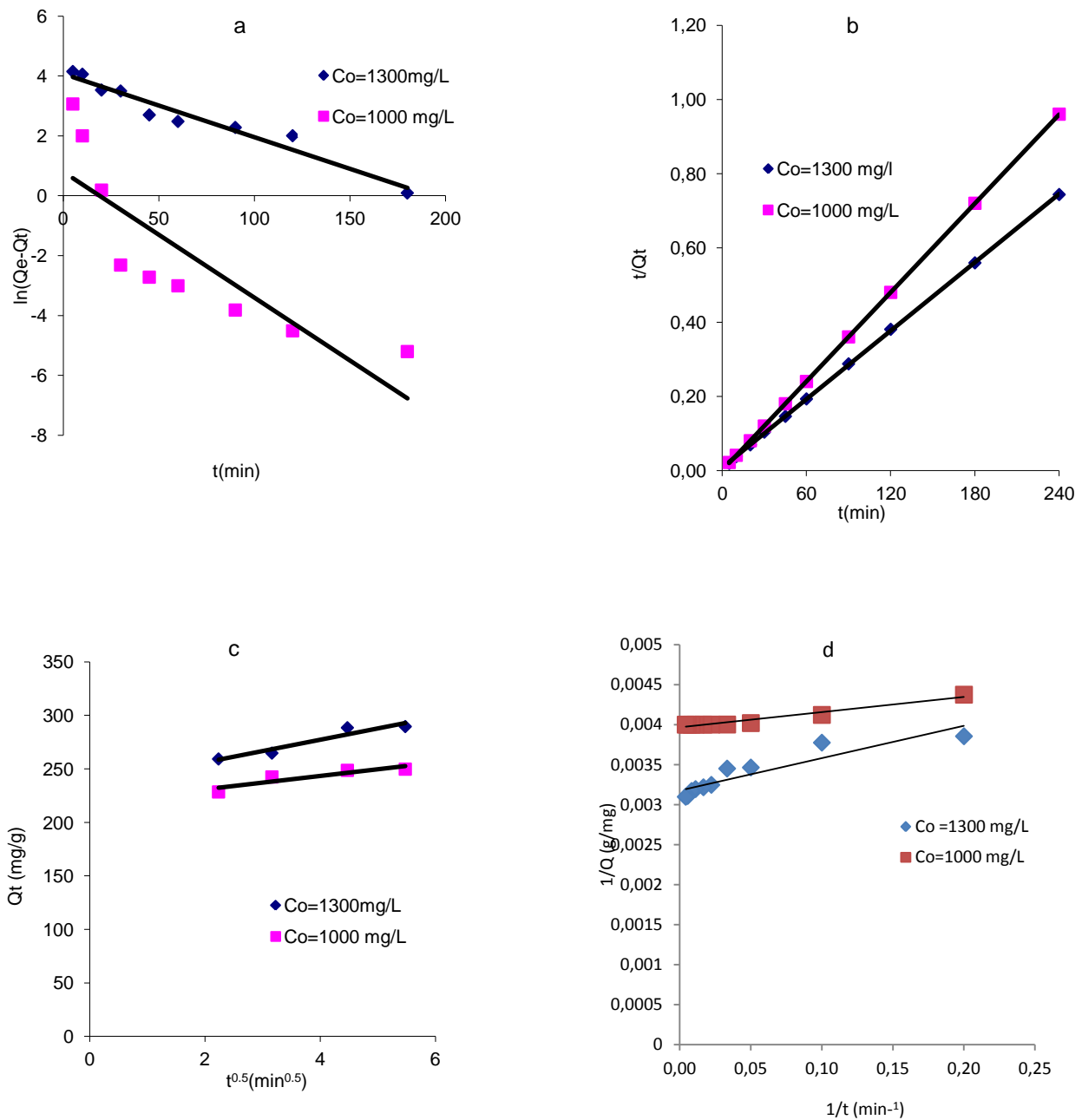


Figure II.63. Etude cinétique de l'adsorption de la Safranine O par le charbon actif de Merck. Ordre 1 (a), ordre 2 (b), intraparticule diffusion (c), Ritchie (d).

Tableau II.33 : Résultats de la cinétique d'adsorption de la Safranine O.

Matériaux	CAB		CAV		CM	
	2000	2500	2500	2800	1000	1300
Co (mg/L)						
$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	249,5	310	311,5	350	250	323
Pseudo-1 ^{ère} ordre						
q_e (calc) (mg/g)	37,71	51,94	23,10	19,69	2,22	58,56
k_1 ($\times 10^2 \text{ min}^{-1}$)	6,51	2,1	5,26	2,89	4,20	2,12
R^2	0,98	0,72	0,95	0,88	0,70	0,95
Pseudo-2 ^{ème} ordre						
q_e (calc) (mg/g)	250	310	312	357,14	250	322,5
k_2 (g/mg min)	0,0045	0,0014	0,0057	0,0046	0,02286	0,0012
h (mg/g min) 10^{-3}	225	138,9	555	588	1429	124
R^2	1	0,99	0,999	1	1	0,99
Intraparticule diffusion						
k_{int} (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	7,5067	17,52	2,8458	5,3188	6,264	10,56
C (mg/g)	203,47	198	288,27	315,23	218,39	235,06
R^2	0,998	0,98	0,95	0,99	0,92	0,83
Ritchie						
k_r (min^{-1})	0,0053	0,002	312,5	345	0,0084	0,0025
Q_e (mg/g)	250	303	0,010	0,0084	250	312,5
R^2	0,91	0,97	0,75	0,90	0,95	0,85

Conclusion

Cette partie consiste à l'étude de l'amélioration de la capacité d'adsorption des deux algues marines pour l'élimination deux colorants : le vert de Malachite et la Safranine O.

La première étape était consacrée à la préparation des charbons actifs par activation chimique des deux algues en utilisant l'acide phosphorique à 20% suivie par une pyrolyse à 600C°. Une caractérisation était nécessaire en déterminant leurs surface spécifique par la méthode de B.E.T puis l'indice d'iode qui est de l'ordre de 553,96 mg/g et de 710,7 mg/g pour le charbon actif à base d'algue brune et l'algue verte activée chimiquement respectivement. L'indice de bleu de Méthylène a été aussi déterminé pour caractériser la mésoporosité, dont les capacités sont respectivement 172,41mg/g et de 147,05mg/g pour l'algue brune et l'algue verte. L'infrarouge pour identifier éventuellement les groupements fonctionnels pour chaque charbon et le pH_{zpc} de chaque charbon étudié a été déterminé.

Les tests d'adsorption en mode batch ont servi à établir l'affinité des charbons actifs préparés vis à vis deux colorants (le vert de Malachite et la Safranine O) pour optimiser leur élimination et comparer cette affinité avec le charbon actif commercial de Merck (pris comme référence) en déterminant les paramètres influençant cette adsorption tels que le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH de la Solution, la température et la force ionique.

Ces paramètres sont appliqués pour étudier les isothermes d'adsorption pour chaque charbon et chaque colorant en appliquant les modèles de Langmuir, Freundlich et de Temkin. Nous avons constaté que le modèle de Langmuir gouvernait cette adsorption avec des coefficients de régression avoisinant l'unité et avec des capacités d'adsorption du vert de Malachite de 400 mg/g, 172 mg/g et 217mg/g et les capacités d'adsorption pour la Safranine O de 384 mg/g, 526 mg/g et 400 mg/g pour les charbons actifs à base d'algue brune, d'algue verte et le charbon commercial de Merck respectivement.

La cinétique d'adsorption des deux colorants sur les charbons actifs étudiés est régie par une cinétique d'ordre 2, la diffusion intraparticulaire commande cette adsorption et le modèle de Richie décrit cette adsorption.

L'étude thermodynamique a révélée une variation négative de l'énergie libre ΔG indiquant que le processus est rapide et spontané pour les deux colorants sur les trois charbons étudiés. Les valeurs positives de ΔH indiquent que le processus est endothermique pour l'adsorption du vert de Malachite sur les systèmes étudiés et pour l'adsorption de la Safranine O par le charbon actif issu d'algue brune la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est due au relevé de l'étape de désorption dans le mécanisme de l'adsorption indiquant que le processus est exothermique. Il est connu que, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces entre les sites actifs liant adsorbants et les molécules du colorant

L'augmentation de la concentration de NaCl engendre une diminution de la capacité d'adsorption du vert de Malachite par les deux algues activées Ceci peut être expliqué par la compétition entre les ions Na^+ et le colorant cationique, l'adsorption par le charbon actif de Merck n'était pas influencé par la présence du sel. La même remarque pour la Safranine O sauf pour l'algue brune activée on remarque que l'ajout du NaCl augmente la capacité d'adsorption du colorant de 434 à 769 mg.

Ces charbons à base d'algues activées chimiquement peuvent être utilisés pour l'élimination des colorants industriels et pour la dépollution des eaux usées.

Conclusion Générale

Nos travaux ont eu pour objectif d'évaluer la possibilité de valoriser ces deux algues marines par activation chimique avec des agents activant différents tels que le chlorure de calcium, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique à des températures différentes afin d'obtenir des adsorbants performants dans le but d'éliminer deux colorants cationiques le vert de Malachite et de la Safranine O.

Le travail de cette thèse a été réalisé en deux parties théorique et expérimentale:

La première partie théorique était consacrée à une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption sur supports adsorbants. Le phénomène d'adsorption et les paramètres physico-chimiques qui influencent sur la rétention des colorants ont été aussi étudiés, ensuite une étude bibliographique sur les adsorbants et les méthodes de caractérisation des charbons actifs a été mentionnée.

La deuxième partie expérimentale est divisée en trois chapitres :

* Le premier chapitre a été consacré à la préparation des adsorbants à base d'algues marines par traitement chimique en utilisant deux agents : le chlorure de calcium et l'acide chlorhydrique à la température ambiante et la préparation du charbon actif par activation chimique en utilisant l'acide phosphorique suivi d'une pyrolyse à une température de 600 C et à la caractérisation préliminaire des adsorbants préparés en déterminant leurs indices d'iode qui est un indicateur très important de la microporosité et la capacité d'adsorption du bleu de Méthylène qui est un paramètre caractérisant la mésoporosité.

* Le deuxième chapitre concerne l'étude de l'élimination du vert de Malachite et de la Safranine O par les deux algues brune et verte traitées chimiquement le chlorure de calcium et l'acide chlorhydrique à la température ambiante adsorbants obtenus sont caractérisés essentiellement par infrarouge ainsi que par l'indice d'iode et de bleu de méthylène.

Les valeurs d'indice d'iode pour les algues brune et verte traitées par HCl et les algues traitées par CaCl₂ sont 237 mg/g, 310 mg/g et 278 mg/g, 261 mg/g respectivement.

Conclusion Générale

La capacité d'adsorption du bleu de Méthylène la plus élevée était pour les algues traitées chimiquement par le chlorure de calcium avec des valeurs de 337 mg/g pour l'algue brune et 303 mg/g pour l'algue verte suivies par les algues traitées par l'acide chlorhydrique avec une valeur de 250 mg/g pour l'algue brune et 156 mg/g pour l'algue verte.

Les groupements fonctionnels alcooliques, phénoliques, acides carboxyliques et les groupements amines ont été déterminés par analyse spectrométrie infrarouge ce qui favorisent l'adsorption des deux colorants cationiques.

L'étude de l'adsorption du vert de malachite et de la Safranine O a montré que les adsorbants à base d'algue sont capables d'adsorber ces polluants avec des capacités différentes selon l'activation. Les capacités d'adsorption obtenues pour le vert de Malachite 178,57 et 103 mg/g pour celles traitée par HCl et de 188,68 et pour celle traitée par CaCl₂ (l'algue brune et l'algue verte). Pour la Safranine Les capacités d'adsorption obtenues sont 277 et 294 mg/g pour celles traitée par HCl et de 500 mg/g et pour celle traitée par CaCl₂ (l'algue brune et l'algue verte)

L'étude de l'influence de la température a montré que l'adsorption est endothermique et l'étude cinétique a montré que l'adsorption des colorants sur les adsorbants préparés est régie par une cinétique du deuxième ordre.

* Le troisième chapitre concerne l'étude de l'élimination du vert de Malachite et de la Safranine O par les deux algues brune et verte activées chimiquement par H₃PO₄. Les charbons obtenus sont caractérisés essentiellement par B.E.T, infrarouge ainsi que par l'indice d'iode et de bleu de méthylène.

Les valeurs de la surface de BET obtenues sont de 882 m²/g, 516 m²/g pour l'algue verte et l'algue brune respectivement. La deuxième méthode est de déterminer la surface spécifique par adsorption du bleu de méthylène et comparer aux résultats obtenus de S_{BET}. Les charbons actifs préparés présentent une mésoporosité assez importante. Les valeurs d'indice d'iode obtenues sont de 710 mg/g, 554 et 828 pour l'algue brune, l'algue verte et le charbon actif commercial de Merck respectivement.

L'étude de l'adsorption du vert de Malachite et de la Safranine O a montré que les charbons actifs issus des algues sont capables d'adsorber efficacement ces colorants, la meilleure capacité d'adsorption du vert de Malachite a été obtenue pour l'algue brune (400 mg/g). Pour la Safranine la valeur d'adsorption la plus élevée était de 526 mg/g par l'algue verte activée.

Conclusion Générale

La cinétique d'adsorption des deux colorants sur les charbons actifs étudiés est régie par une cinétique d'ordre 2, la diffusion intraparticulaire commande cette adsorption et le modèle de Richie décrit cette adsorption.

Une variation négative de l'énergie libre ΔG indique que le processus est rapide et spontané pour les deux colorants sur les trois charbons étudiés

L'augmentation de la concentration de NaCl engendre une diminution de la capacité d'adsorption du vert de Malachite par les deux algues activées ; son adsorption par le charbon actif commercial de Merck n'était pas influencée par la présence du sel. Pour l'algue brune activée, on remarque que l'ajout du NaCl augmente la capacité d'adsorption du colorant de 434 à 769 mg. Cette augmentation est due à des interactions électrostatiques et peut également être attribuée à l'agrégation des molécules de colorant induits par l'action des ions de sel, ce qui augmente le taux d'adsorption des colorants

En conclusion générale, nous pouvons dire que les algues brune et verte peuvent être valorisées par traitement chimique en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux polluées, notamment les eaux de rejets liquides des industries utilisant les colorants notamment textiles, contribuant ainsi à la protection de l'environnement qui reste un défi à relever pour les générations futures.

- [1] Sirianuntapiboon, P. Srisornsak, Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge *Bioresource Technol.* 98 (2007) 1057-1066.
- [2] Atef S. ALzaydien Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto a Low-Cost Natural Jordanian Tripoli *American Journal of Environmental Sciences* 5 (3): (2009) 197-208,
- [3] L. Duclaux, R. Gadiou , M.-P. Hirn , C. Merli , L. Pietrelli Comparison of adsorption of Remazol BlackB and Acidol Red on microporous activated carbon feltL.Donnaperna , *Journal of Colloid and Interface Science* 339 (2009)275–284
- [4] V.K.Gupta, A. Rastogi Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 396–402
- [5] R. Aravindha, J.Raghava RaoB.Unni Nair Application of a chemically modified green macro alga as abiosorbent for phenol removal *Journal of Environmental Managemen* 90 (5): .(2009).1877-1883
- [6] E.Rubin, P.Rodriguez, R.Herrero, J.Cremades, I.Barbara ,ME. Sastre de Vicente Removal of methylene blue from aqueous solutions using as biosorbent *sargassum muticum*: an invasive macroalga in europe *Journal of chemical and biotechnology* (2005) 291-298.
- [7] R.Aravindhnan, J.Raghava RaoB. UnniNair Preparation and characterization of activated carbon from marine macro algal biomass *Journal of Hazardous Materials*162 (2009) 688–694
- [8] E. Fernandez, I. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Ph.D. These, Institut De chimie, Université De Granada(2002).
- [9] www.chemical-engineering-design.com.
- [10] ASTM D 2866-70 Total Ash Content of Activated carbon.Extracts were repinted; with permission from the Annual book of ASTM Standart copyright,ASTM. 1916 Race Street, Philladelphia PA19103.
- [11] http://fr.wikipedia.org/wiki/Vert_malachite
- [12] Sites web : <http://fr.m.wikipedia.org/wiki/Safranine>.
- [13] K.M .Kifuani., W.M .Mukana., D.P Ndelo., F, Nsuadi. et S ,Mubo. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. *Rev. Cong. Sci. Nuc.*18, ½, (2002) 135 – 144 .

- [14] J .Avom, J.Mbadcam Ketcha, M.RL Matip et P. Germain Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology*, (2001), 2, 2, 1 – 7.
- [15] M.V.C. Sastri,.India Instt. Science Quart.j. (1942), 5,162
- [16] M.J. Dai, *Colloid Interface science* (1994), 164, 223.
- [17] S .Gao, ; S. Tonada. ; I .Abe. ; M.Kitagawa, J .Martruba, Tanso (1994), 163,138.
- [18] H.El Bakouri. Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la reduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de Doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc) (2006).
- [19] S.Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 207–214.
- [20] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed*.Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346
- [21] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 152–156.
- [22] Raghuvanshi et al, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase, *Applied ecology and environmental research* 2(2): (2004), 35-43..
- [23] R.J. Hall, P. Bendfeldt, T.N. Obee, J.J. Sangiovanni,Computational and expérimental studies ofUV/titania photocatalytic oxidation of VOCS in honeycomb monoliths. *J. Adv. Oxid. Technol.* 3 (1998) 243-252.
- [24] M.L. Sauer, D.F. Ollis, Photocatalyzed Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Humidified Air *J. Catal.* 158 (1996) 570-582.
- [25] C. Guillard, J. Disdier, J.M. Herrmann, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato J. Blanco, Serie Ponencias, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). Ed (madrid) (2002) 59-66.
- [26] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J-M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 319-332.
- [27] R. Mathew, S.U. Khan, *J. Agric. Food Chem.* 44 (1996) 3996-4000.
- [28] G.McKay, M.S .Otterburn and J.A. Aga. Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs *Water, Air, Soil Pollution.* 24, 307 (1985).

- [29] A. El Nemr, A.Ola ,A.El-Sikaily and A.Khaled,. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel .Journal of Hazardous Materials.161, 102.(2009), pp 102-110.
- [30] C. Ray-Castro, P. Lodeiro , Propriétés acide-base de biomasse d'algue . Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. Entourer Sci Technol 37 (2003) pp 5159-5167.
- [31] Z. Al-qodah, Adsorption of dyes shale oil ash Water. Res. 34(17) (2000) 4295-4303.
- [32] K. Meena, G.K. Mishra, P.K. Rai, C. Rajagopal, P.N. Nagar, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, J. Hazard. Mater. 122 (2005) 161–170.
- [33] F.Maather. R.Sawalha, Jose. Peralta-Videa , Jaime Romero-González , Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), J. Chem. Thermodynamics, 39 (2007) 488–492.
- [34] H. Yoshida, A. Okamoto, T. Kataoka, Chem. Eng. Sci. 48 (1993) 2267–2272.
- [35] S.M. Venkat, D.M. Indra, C.S. Vimal, Dyes and Pigments. 73 (2007) 269–278
- [36] F. Nemchi Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines Thèse de Doctorat en Sciences ; option: environnement Université Mostaganem Algérie. Algérie octobre 2012
- [37] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, Water Air Soil Pollut. 27 (1986) 287–296
- [38] Martin R.J. and Iwugo K.O. Selection criteria for commercial activated carbons in wastewater treatment. Publ. Hlth Engr, 982, 16, 73 – 82.
- [39] M.Termoule. Préparation et Caractérisation d'un Charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat en Sciences ; Spécialité : Génie des Procédés..Université de Mostaganem, Algérie. Janvier 2009
- [40] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, J. Colloid. Interf. Sci. 47(3) (1974) 755-765.
- [41] C.H. Giles, T.H. Macewan, D. Smith, J. Chem. Soc. XI (1960) 3973-3993.
- [42] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, J. Colloid. Interf. Sci. 47(3) (1974) 766-778.
- [43] N.BARKA L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂Thèse de doctorat Université Agadir Maroc.(2008).
- [44] Ho, Y.S, Adsorption of heavy metals from waste streams by peat, Ph.D. Thesis, The University of Birmingham, Birmingham, U.K1995.
- [45] Ho, Y.S, McKay, G, Pseudo-second order model for sorption processes, Process

Biochem. (1999) , 34, 451–465.

[46] A. REFFAS Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et Bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du Marc de café Thèse de Doctorat en Sciences option: Génie de l'environnement Université Constatine-Algérie décembre (2010).

[47] G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *Water Res*, 33, (1999), 578–584.

[48] G. McKay, Y.S. Ho. Pseudo second-order model for sorption processes. *Process. Biochem*, 34, (1999), 451–465.

[49] Y. Onal Kineticsofadsorptionofdyesfromaqueoussolutionusingactivated carbonpreparedfromwasteapricot / *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1719–1728

[50] Z. Bekci , Y. Seki , L. Cavas Removal ofmalachite green by using an invasive marine Alga *Caulerpara cemos*a var. *cylindracea* *Journal of Hazardous Materials* 1 61(2009)1454–1460

[51] McCarty, L.B. Activated charcoal for pesticide deactivation Universityof Florida Cooperative Extension Service (<http://edis.ifas.ufl.edu/Body WG065>). (2002).

[52] P.J.M ,Suhas, M.M.L.Carrott, R. Carrott, Lignin from natural adsorbent to activated carbon, *Bioresour, Technol*, 98, (2 007), 2301-2312.

[53] O.Ioannidou, A.Zabanistou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production, *Renew, Sustain, Energy Rev*, 11, (2007), 1966-2005.

[54] H.Marsh, F.Rodriguez-Reinoso, , *Activation Processes (Chemical)*, Activated Carbon, Elsevier Ltd., Oxford, (2006) pp. 322–349.

[55] Nemchi, F., Bestani, B., Benderdouch, N., Belhakem, M., de Minorval, L.C., Adsorption of Supranol Yellow 4GL from Aqueous Solution onto Activated Carbons Prepared from Seawater Algae. *Adsorption Science & Technology*. 30 (1), (2012), 81-95.

[56] A.Reffas, V. Bernardet , B. David , L. Reinert , M. Bencheikh Lehocine ,M.Dubois N. Batische, L.Duclaux Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 779–788

[57] M.Benadjemia, L. Millière , L. Reinert , N. Benderdouche , L. Duclaux Preparation ,characterization and Methylene Blueadsorption of phosphoric acid Activated carbons from globe artichoke leaves. *FuelProcessingTechnology* (2011), PP 1203–1212

[58] ALTÉNOR S., Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets

lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences exactes et naturelles. Gouadeloupe: Université des Antilles et de la Guyane, 187 p. (2008)

[59] Y.-Y. Liang, L.-M. Zhang, W. Jiang et W. Li. Embedding Magnetic Nanoparticles into Polysaccharide-Based Hydrogels for Magnetically Assisted Bioseparation *ChemPhysChem* 8(16): (2007), 2367-2372.

[60] Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M and Addou, A Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource technology*. 99,(2008), 8444.

[61] Pelekani, C., Snoeyink, V.L., Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon*, 38, (2000), 1423-1436.

[62] Zhang, J., Li, Y., Zhang, C., Jing, Y., Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root. *Journal of Hazardous Materials* 150 (3), (2008), 774–782.

[63] M. Termoul, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem ,E.Naffrechoux Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon .*Adsorption Science & Technology* (2006) Volume 24 Number 5

[64] Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H., Gavin, M., Walker, G.M., Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*. 77 (1),(2008), 16-23.

[65] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, Use of wollastonite for the treatment of Cu(II) rich effluents *Water Air Soil Pollut.* 27 (1986) 287–296.

[66] BESTANI.B, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'un plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », Thèse de Doctorat, 2005.

[67] M.R. Bohmer, Y.S. Elattar, A. Foissy, *J. Colloid. Interf. Sci.* 164 (1994) 126-135.

[68] J. Porschmann, F.D. Kopinke, J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 3629-3636.

[69] Newcombe, G, Drikas, M, Adsorption of NOM activated carbon : electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon*,,35, (1997), 1239-1250.

[70] J.A. Davis, Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (1982) 2381-2393.

[71] S.B. Haderlein, K.W. Weissmahr, R.P. Schwarzenbach, Specific adsorption of nitroaromatic explosives, and pesticides to clay minerals *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 612-622.

- [72] Yupeng, G., Jingzhu, Z., Hui Z., Yang, S., Qi, J., Wang, Z., Xu, H., 2005. Use of Rice Husk Based Porous Carbon for the Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution. *Dyes and Pigments* (2005), PP 123–128
- [73] Rashid. M. A, Buckley. D. E, Robertson. K. R, *Geoderma*, 8, pp 11-18, 1992). 23–128.
- [74] Chen H, Zhao J, Dai G Silkworm exuviae A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 1(2011), 320-1327
- [75] Arivoli Shanmugam Arivoli, M. Thenkuzhali and P. Martin Deva Prasath Adsorption of rhodamine B by acid activated carbon-Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies the *electroniq journal of chemistry*(2009), 138-155
- [76] M. Hema and P. Martin Deva Prasath adsorption of malachite green onto carbon prepared from borassus bark). *The Arabian Journal for Science and Engineering*(2009).
- [77] Martin R.J. and Iwugo K.O. Selection criteria for commercial activated carbons in Waste water treatment. *Publ. Hlth Engr*, 982, 16,(1979), 73 – 82.
- [78] Biswas, K., Saha, S.K., Ghosh, U.C., Adsorption of fluoride from aqueous solution by a synthetic iron (III)–aluminum (III) mixed oxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 46 (16), (2007), 5346-5356.
- [79] Crini, G., Peindy, H.N., Gimbert, F., Robert, C., Removal of C.I. Basic Green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin- based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*.53 (1), (2007), 97–110.
- [80] K.V.Kumar, Optimum sorption isotherm by linear and non linear methods for malachite green onto lemon peel, *J.Dyes Pig*.74 (2007) 595–597.
- [81] K.Porkodi, K.Vasanth Kumar, Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acidic dye sorption onto jute fiber carbon: eosin yellow green and crystal violet single component systems *J Hazard Mater* 143 (2007) 311-327
- [82] B.H. Hameed, M.I.El-Khaiary. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies *Hazard Mater* 154 (2008) 237–244.
- [83] V.K.Kumar, K.Porkodi, Batch adsorber design for different solution volume/Adsorbent mass ratio using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel, *J.Dyes Pig*.74 (2007) 590–594
- [84] S.S.Tahir, N.Rauf, Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption on to bentonite clay, *J.Chemosphere* 63 (2006) 1842–1848.

- [85] Bekçi, C. Özveri, Y. Seki, K. Yurdakoç, Sorption of malachite green on chitosabead, *J.J.Hazard .Mater.* 154 (2008) 254–261
- [86] Li Wang, Jian Zhang, Ran Zhao, Cong Li, Ye Li, Chenglu Zhang Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies *Desalination* 254 (2010) 68–74
- [87] Mi-Hwa Baek, Christianah Olakitan Ijagbemi, Se-Jin O, Dong-Su Kim Removal of Malachite Green from aqueous solution using Degreased coffee bean *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 820–82
- [88] B.H.Hameed M.I. El-Khaiary Malachite green adsorption by rattan sawdust : Isotherm, kinetic and mechanism modeling *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 574–579
- [89] B.H.Hameed M.I. El-Khaiary Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption On rice straw-derived char *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 701–708
- [90] R. Malik, D.S Ramtek, S.R. Wate Adsorption of malachite green on groundnut shell waste powdered activated carbon, *Waste Management* 27 (2007) 1129–1138.
- [91] Y. Onal Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green on to activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 146 (1-2), (2007), 194–203.
- [92] A. Bennani Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi Adsorption of Malachite Green dye onto raw Moroccan clay in batch and dynamic system. *Canadian Journal on Environmental, Construction and Civil Engineering* Vol. 2, No. 2, (2011).
- [93] M. Mana, M.S. Ouali, L.C. de Menorval Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent Bleaching earth *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) 9–16
- [94] P.K. Malik, *Dyes Pigments* 56 (2003) 239.
- [95] R. Ayyappan, A. Carmalin Sophia, K. Swaminathan, S. Sandhya, Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. *Proc. Biochem* 40 (2005) 1293–1299