



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



N° d'ordre : D/ 2018

Thèse pour l'obtention du
DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

Par M^r
BENZEKRI BENALLOU Mokhtar

**Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de
charbon actif granulé**

Date de soutenance : 07/10/2018 à 10h00

Devant le Jury

Président	M. Benouda BESTANI	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur	M. Mohamed HADJEL	Pr.	Université USTO-MB
Examineur	M. Abdelaziz BENDRAOUA	Pr.	Université USTO-MB
Encadreur	M. Noureddine BENDERDOUCHE	Pr.	Université de Mostaganem

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 mon encadreur Monsieur le Professeur BENDERDOUCHE Nouredine pour avoir accepté de diriger mes travaux, je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir fait bénéficier de ses profondes connaissances scientifiques.

Je suis aussi très reconnaissant à Monsieur le Professeur BESTANI Benouda, 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.

Je remercie Monsieur le Professeur HADJEL Mohamed, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie (USTO-MB) d'avoir accepté d'évaluer ce travail en faisant partie de ce jury.

Enfin merci à Monsieur le Professeur BENDRAOUA Abdelaziz, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie (USTO-MB), de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Un grand merci à tous (tes) les Doctorants (es), actuels et anciens du laboratoire S.E.A.2.M. à l'Université de Mostaganem.

Je remercie Monsieur Termoul Mourad, Maître de conférences à l'Université de Mostaganem: pour ses conseils et son aide, Monsieur Benadjemia Mohamad, Maître de conférences au Centre Universitaire de Relizane, Madame Benzekri, Madame Bengoua Salima, Madame Medeghri Meriem, Madame Mekibes zohra.

Finalement, je remercie toute ma famille et mes amis.

SOMMAIRE

Résumé.....	I
Liste des tableaux.....	III
Liste des figures.....	VI
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I : CHARBON ACTIF

I. Introduction	5
I.1. Mise en forme du charbon actif.....	5
I.1.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	6
I.1.2. Charbon actif granulé (CAG)	6
I.2. Sources du charbon actif.....	7
I.3. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif	8
I.3.1. La pyrolyse	8
I.3.2. Activation d'un matériau végétal	9
I.3.2.1. Activation physique	9
I.3.2.2 Activation chimique	10
I.4. Structure poreuse du charbon actif	10
I.5. Caractérisation d'un charbon actif	11
I.5.1. La surface	11
I.5.2. L'indice d'iode	12
I.5.3. Indice de bleu de méthylène	12
I.5.4. Densité apparente du lit poreux	12
I.5.5. Porosité et surface spécifique	13
I.5.5.1. Porosité.....	13
I.5.5.2. Détermination de la surface spécifique (BET)	13
I.5.5.3. Chimie de surface des charbons actifs.....	14
I.5.5.3.1. Méthode de Boehm.....	14
I.5.5.3.2. pH au point de charge nulle (pH _{PCZ})	15
I.5.5.3.3. La spectrométrie infrarouge (Analyse FTIR)	15

Chapitre II : PROCESSUS D'ADSORPTION

II.1. Introduction	16
II.2. Principe de l'adsorption	16
II.3. Adsorption en procédé batch.....	16

Sommaire

II.3.1. Les isothermes d'adsorption.....	17
II.3.1.1. Isotherme de Langmuir	18
II.3.1.2. Isotherme de Freundlich.....	18
II.3.1.2. Isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET)	19
II.4. Adsorption sur colonne	19
II.4.1. La méthode expérimentale	19
II.4.2. Courbe de percée	20
II.4.3. Modélisation des courbes de percée.....	21
II.4.3.1. Modèle d'Adams – Bohart	21
II.4.3.2. Modèle de Thomas	22
II.4.3.3. Modèle de Yoon-Nelson	23
II.4.3.4. Le modèle BDST.....	23

CHAPITRE III : LES COLORANTS

III.1. Introduction.....	24
III.2. Généralités sur les colorants	24
III.3. Classification des colorants	25
III.3.1. Classification selon la constitution chimique	25
III.3.1.1. Les colorants azoïques	26
III.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques.....	26
III.3.1.3. Les colorants polyméthiniques	27
III.3.1.4. Les colorants xanthène.....	27
III.3.1.5. Les colorants phtalocyanines	28
III.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés	28
III.3.1.7. Les colorants di- et triarylméthanes	29
III.3.1.8. Les colorants indigoïdes	29
III.3.2. Classification tinctoriale	30
III.4.2.1. Les colorants acides ou anioniques.....	30
III.4.2.2. Les colorants basiques ou cationiques	30
III.3.2.3. Les colorants à mordants (<i>métallifère</i>)	31
III.3.2.4. Les colorants réactifs	31
III.3.2.5. Les colorants azoïques insolubles.....	31
III.3.2.6. Les colorants dispersés (plastosolubles)	32
III.3.2.7. Les colorants au soufre	32
III.4. Les colorants et leurs impacts environnementaux	32

Sommaire

III.4.1. Bio-accumulation	32
III.4.2. Toxicité des colorants	33
III.5. Procédés de traitement des colorants	35

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1. Introduction.....	36
IV.2. Préparation de l'adsorbant	36
IV.3. Techniques de caractérisation	37
IV.3.1. Caractérisation structurale	38
IV.3.1.1. Méthode BET.....	38
IV.3.1.2. Détermination de la surface accessible au bleu de méthylène.....	38
IV.3.1.3. Indice d'iode	39
IV.3.2. Mise en évidence des propriétés acides	40
IV.3.2.1. Méthode de Boehm.....	40
IV.3.2.2. Analyse par IRTF	41
IV.3.2.3. pH de Point de Charge Zero (pH_{PCZ}).....	41
IV.4. Application à l'adsorption	42
IV.4.1. Substances organiques étudiées	42
IV.4.1.1. Bleu de méthylène	42
IV.4.1.2. Vert de malachite	44
IV.4.1.3. Orange G « OG ».....	46
IV.5. Préparation des solutions étudiées	47
IV.6. Procédé d'adsorption en batch.....	49
IV.6.1. Influence du temps de contact	49
IV.6.2. Influence de la dose de l'adsorbant	49
IV.6.3. Influence du pH	50
IV.6.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	50
IV.7. Procédé continu à lit fixe (colonne d'adsorption).....	51
IV.7.1. Montage	51
IV.7.2. Mode opératoire	51

CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Caractérisation physico chimique du matériau	53
V.1.1. Indice d'iode	53
V.1.2. Analyse BET	54
V.1.3. pH de point de charge zéro (pH_{PCZ})	54

Sommaire

V.1.4. Analyse la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	56
V.2. Etalonnage de la solution pour l'analyse spectrophotométrie	57
V.3. Protocole d'adsorption des colorants	58
V.3.1. En mode discontinu (mode batch)	58
V.3.1.1. Effet du temps de contact.....	58
V.3.1.2. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption.....	61
V.3.1.3. Effet de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption.....	63
V.3.1.4. L'isotherme d'adsorption	66
V.3.1.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	67
V.3.2. En mode continu (lit fixe)	74
V.3.2.1. Effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée.....	74
V.3.2.2. Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée	80
V.3.2.3. Effet de la concentration initiale sur la courbe de percée	91
V.3.3. Modélisation des courbes de percée.....	101
V.3.3.1. Modèle de Bohart et Adams (1920).....	101
V.3.3.2. Modèle de Thomas.....	104
V.3.3.3. Modèle de Yoon-Nelson	106
V.3.3.4. Modèle BDST	108
Conclusion générale	115
Références	117
Annexe	132

RÉSUMÉ

L'objectif de cette étude est la valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique à base de déchets végétaux, à savoir, les noyaux d'olive en charbon actif granulé préparé pour l'élimination des trois colorants (Bleu de méthylène, Vert de malachite et Orange G) par deux procédés continu (lit fixe) et discontinu pour l'évaluation de sa capacité d'adsorption. La préparation de la matière première a été effectuée en deux étapes : traitement par un agent chimique (H_3PO_4 à 50 %) à une température de 170 °C puis chauffage à la température de 750 °C au moyen de la vapeur d'eau. Pour le procédé batch, l'étude paramétrique de l'adsorption des trois colorants par le charbon actif granulé à base de noyaux d'olive et de charbon actif granulé ORGANOSORB 10 (commercial) à une température ambiante a permis de mettre en évidence la dépendance de l'efficacité de ces adsorbants sur les divers paramètres opératoires (pH, concentration initiale et masse d'adsorbant). Le modèle de Langmuir a décrit convenablement l'adsorption des trois colorants (Bleu de méthylène, Vert de malachite et Orange G) pour les deux adsorbants étudiés. L'amélioration de la performance de la colonne d'adsorption sur lit fixe exige de pouvoir prédire les courbes de percée en fonction des divers paramètres du système (la hauteur, la vitesse d'écoulement et la concentration des trois polluants). Les données expérimentales ont été corrélées avec différents modèles mathématiques tels que Bohart - Adams, BDST, Thomson, et Yoon - Nelson. Tous les modèles utilisés pour les deux CAGs ont été utilisés avec succès pour décrire les courbes de percée des deux colorants.

Mots clés : Adsorption, Lit fixe, Colonne d'adsorption, Modélisation, CAG, Charbon actif, Noyaux d'olive.

ABSTRACT

The objective of this study is the valorisation of a natural ligno-cellulosic residue into a granulated active carbon prepared from olive stones in order to remove three dyes (methylene blue, malachite green and orange G) by two modes, a continuous process (fixed bed) and a discontinuous one for the evaluation of its adsorption capacity. Preparing the raw material involved two stages: an impregnation with 50 % phosphoric acid at 170 °C for 2.5 hours followed by physical activation using steam at 750 °C. For the batch process, the parametric study of the adsorption of the three dyes by the olive stone granular activated carbon and the ORGANOSORB 10 granular activated carbon (commercial) at an ambient temperature enabled us to highlight the dependence of the efficiency of these adsorbents on the various operating parameters (pH, initial concentration and mass of adsorbent). The Langmuir model suitably described the adsorption of the three dyes

(methylene blue, malachite green and Orange G) for the two adsorbents studied. The improvement of the performance of the fixed bed adsorption column requires that the breakthrough curves can be predicted according to the various system parameters (height, flow velocity and concentration of the three pollutants). Experimental data were correlated with different mathematical models such as Bohart - Adams, BDST, Thomson, and Yoon - Nelson. All models used for both GACs have been used successfully to describe the breakthrough curves of the dyes.

Key words: Adsorption, Fixed bed, Adsorption column, Modeling, GAC, Activated carbon, Olive stone.

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم بقايا طبيعية لينوسليلوزيك المحضر من النفايات النباتية " نوة الزيتون الجزائري " ولإزالة الأصباغ الثلاثة (الميثيلين الأزرق والمالاكيت الأخضر والبرتقالي-) من خلال عمليتين مختلفتين المستمرة (سرير ثابت) والثابتة لتقييم قدرتها ل بعد تحضير المادة الخام لتصنيعها، تم تنفيذها على مرحلتين: التثريب بحمض الفوسفوريك بنسبة 50 170 درجة مئوية لمدة 2.5 ساعة في وجود البخار تليها التنشيط باستخدام التسخن عند 750 درجة مئوية. أما بالنسبة لعملية ، فقد مكنتنا الدراسة المعيارية لادمصاص الأصباغ الثلاثة من الكربون المنشط الحبيبي من نوة الزيتون والكربون المنشط الحبيبي التجاري رقم 10 عند درجة حرارة الغرفة من إبراز الاعتماد على كفاءة هذه الممتزات لمختلف معايير التشغيل (الرقم الهيدروجيني، والتركيز الأولي) . وصف نموذج لانغمير بشكل مناسب لادمصاص الأصباغ الثلاثة (الميثيلين الأزرق والمالاكيت الأخضر -) الممتزتين مدراسين . ويتطلب تحسين أداء عمود دمصاص السرير الثابت إمكانية التنبؤ بمنحنيات الاختراق وفقا لمعاملات النظام المختلفة (الارتفاع وسرعة التدفق وتركيز الملوثات) . البيانات التجريبية مع نماذج مختلفة مثل بوهارت - ، بدست، طومس، ويون -نيلسون . وقد استخدمت جميع النماذج المستخدمة لكل من الممتزتين بنجاح لوصف منحنيات اختراق الأصباغ.

المفتاحية: الامتزاز، سرير ثابت، عمود النمذجة، الكربون المنشط، نوى الزيتون.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Désignation de maille selon ASTM E11-95 et leurs équivalents (mm).....	7
Tableau I.2 : Distribution de la taille des pores selon Dubinin	10
Tableau III.1 : Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	25
Tableau III.2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile ..	35
Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	43
Tableau IV.2 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.	46
Tableau V.1 : Détermination de l'indice d'iode des charbons actifs étudiés.	53
Tableau V.2 : pH _{PCZ} et pH pour les deux adsorbants	55
Tableau V.3 : Groupements chimiques à la surface de l'adsorbant (méthode de Boehm) pour les deux charbons actifs étudiés.	55
Tableau V.5 : Détermination du temps d'équilibre pour l'adsorption des colorants par les différents adsorbants étudiés	61
Tableau V.6 : Détermination de la dose pour l'adsorption des colorants par les différents adsorbants étudiés	61
Tableau V.7 : Détermination du pH pour l'adsorption des colorants par les différents adsorbants étudiés	66
Tableau V.8 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux CAGs étudiés	69
Tableau V.9 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Vert de Malachite sur les deux CAGs étudiés	72
Tableau V.10 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de l'Orange G sur les deux CAGs étudiés.....	74
Tableau V.11 : Les paramètres calculés à partir du modèle Bohart et Adams pour BM	102
Tableau V.12 : Les paramètres calculés à partir du modèle Bohart et Adams pour VM	103
Tableau V.13 : Les paramètres calculés à partir du modèle Bohart et Adams pour OG	103
Tableau V.14 : Les paramètres calculés à partir du modèle Thomas pour BM.....	105
Tableau V.15 : Les paramètres calculés à partir du modèle Thomas pour VM.	105
Tableau V.16 : Les paramètres calculés à partir du modèle Thomas pour OG	106

Liste des Tableaux

Tableau V.17 : Les paramètres calculés à partir du modèle Yoon-Nelson pour BM.....	107
Tableau V.18 : Les paramètres calculés à partir du modèle Y-N pour VM	107
Tableau V.19 : Les paramètres calculés à partir du modèle Y-N pour OG.....	108
Tableau V.20 : Les données expérimentales et les paramètres calculés à partir de modèle BDST pour BM.	113
Tableau V.21 : Les données expérimentales et les paramètres calculés à partir de modèle BDST pour VM.....	113
Tableau V.22 : Les données expérimentales et les paramètres calculés à partir de modèle BDST pour OG.....	114
Tableau V.23 : Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du BM.....	132
Tableau V.24 : Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du VM.....	132
Tableau V.25 : Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage de l'OG....	133
Tableau V.26 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du BM par CAG à base des Noyaux d'olive et Organosorb 10.....	133
Tableau V.27 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du VM par les deux CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10.....	134
Tableau V.28 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de l'OG par CAG à base des noyaux d'olive et CAG Organosorb 10	134
Tableau V.29 : Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du BM par les CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10	135
Tableau V.30 : Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du VM par les deux CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10	135
Tableau V.31 : Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination de l'OG par les CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10 avec $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$	135
Tableau V.32 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du BM par le CAG à base des noyaux d'olive.....	136
Tableau V.33 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du VM par les des CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10	136
Tableau V.34 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination de l'OG par les des CAGs à base des noyaux d'olive Organosorb 10 ($C_0 = 300 \text{ mg.L}^{-1}$)	136
Tableau V.35 : Résultats des isothermes d'adsorption du BM les deux CAGs noyaux d'Olive et Organosorb 10.....	137

Liste des Tableaux

Tableau V.36 : Résultats des isothermes d'adsorption du VM les deux CAGs noyaux d'Olive et Organosorb 10.....	137
Tableaux V.37 : BM/CAG à base des noyaux d'olive à 100 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	138
Tableaux V.38 : BM/CAG à base des noyaux d'olive à 100 mg.L ⁻¹ et 4 mL.min ⁻¹	139
Tableaux V.39 : BM/CAG à base des noyaux d'olive à 100 mg.L ⁻¹ et 5 mL.min ⁻¹	140
Tableaux V.40 : BM/CAG à base des noyaux d'olive à 150 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	141
Tableaux V.41 : BM/CAG à base des noyaux d'olive à 200 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	142
Tableaux V.42 : BM/CAG Organosorb 10 à 100 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	143
Tableaux V.43 : BM/CAG Organosorb 10 à 100 mg.L ⁻¹ et 4 mL.min ⁻¹	144
Tableaux V.44 : BM/CAG Organosorb 10 à 100 mg.L ⁻¹ et 5 mL.min ⁻¹	145
Tableaux V.45 : BM/CAG Organosorb 10 à 150 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	146
Tableaux V.46 : BM/CAG Organosorb 10 à 200 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	147
Tableaux V.47 : VM/CAG à base des noyaux d'olive à 150 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	148
Tableaux V.48 : VM/CAG à base des noyaux d'olive à 150 mg.L ⁻¹ et 4 mL.min ⁻¹	148
Tableaux V.49 : VM/CAG à base des noyaux d'olive à 150 mg.L ⁻¹ et 5 mL.min ⁻¹	149
Tableaux V.50 : VM/CAG à base des noyaux d'olive à 100 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	149
Tableaux V.51 : VM/CAG à base des noyaux d'olive à 200 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	150
Tableaux V.52 : VM/CAG Organosorb 10 à 150 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	151
Tableaux V.53 : VM/CAG Organosorb 10 à 150 mg.L ⁻¹ et 4 mL.min ⁻¹	152
Tableaux V.54 : VM/CAG Organosorb 10 à 150 mg.L ⁻¹ et 5 mL.min ⁻¹	152
Tableaux V.55 : VM/CAG Organosorb 10 à 100 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	153
Tableaux V.56 : VM/CAG Organosorb 10 à 200 mg.L ⁻¹ et 3 mL.min ⁻¹	154
Tableaux V.57 : OG/CAG à base des noyaux d'olive à 50 mg.L ⁻¹ et 6 mL.min ⁻¹	155
Tableaux V.58 : OG/CAG à base des noyaux d'olive à 50 mg.L ⁻¹ et 8 mL.min ⁻¹	156
Tableaux V.59 : OG/CAG à base des noyaux d'olive à 50 mg.L ⁻¹ et 10 mL.min ⁻¹	157
Tableaux V.60 : OG/CAG à base des noyaux d'olive à 75 mg.L ⁻¹ et 6 mL.min ⁻¹	158
Tableaux V.61 : OG/CAG à base des noyaux d'olive à 100 mg.L ⁻¹ et 6 mL.min ⁻¹	159
Tableaux V.62 : OG/CAG Organosorb 10 à 50 mg.L ⁻¹ et 6 mL.min ⁻¹	160
Tableaux V.63 : OG/CAG Organosorb 10 à 50 mg.L ⁻¹ et 8 mL.min ⁻¹	161
Tableaux V.64 : OG/CAG Organosorb 10 à 50 mg.L ⁻¹ et 10 mL.min ⁻¹	162
Tableaux V.65 : OG/CAG Organosorb 10 à 75 mg.L ⁻¹ et 6 mL.min ⁻¹	163
Tableaux V.66 : OG/CAG Organosorb 10 à 100 mg.L ⁻¹ et 6 mL.min ⁻¹	164

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure tridimensionnelle de pore d'une particule de charbon actif.....	11
Figure II.1 : Courbe de percée et principe de la saturation de CAG (lit fixe).....	21
Figure III.1 : Formule chimique de l'azoïque	26
Figure III.2 : Formule chimique de l'antraquinone.....	27
Figure III.3 : Formule chimique du colorant jaune 11	27
Figure III.4 : Formule chimique du colorant jaune 28.....	27
Figure III.5 : Formule chimique du xanthène	28
Figure III.6 : Formule chimique de phtalocyanine.....	28
Figure III.7 : Formule chimique du nitré.....	28
Figure III.8 : Formule chimique de di- et triarylméthanés.....	29
Figure III.9 : Formule chimique du carmin d'indigo.....	29
Figure III.10 : Les groupes réactifs du colorant réactif.....	31
Figure III.11 : Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau	33
Figure III.12 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques	34
Figure IV.1 : Schéma du protocole expérimental de préparation d'un charbon actif granulé.....	37
Figure IV.2 : Structure du vert de malachite (sel d'oxalate).....	45
Figure IV.3 : Structure chimique de l'Orange G	47
Figure IV.4 : Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption des trois colorants sur lit fixe	52
Figure V.1 : L'indice d'iode pour les deux adsorbants étudiés	53
Figure V.2 : Isothermes d'adsorption de BET pour les deux charbons actifs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10.....	54
Figure V.3 : Courbe représentant le pH_{PZC} pour les deux charbons actifs étudiés	56
Figure V.4 : Spectres infrarouge du charbon actif à base des noyaux d'olive (a) et Organosorb 10 (b).	57
Figure V.5 : Taux d'élimination en fonction du temps de contact pour l'adsorption du Bleu de Méthylène de malachite par CAG à base du noyau d'olive ($C_0 = 150$ et 200 mg.L^{-1})	59
Figure V.6 : Taux d'élimination en fonction du temps de contact pour l'adsorption du Vert de Malachite par CAG à base du noyau d'olive ($C_0 = 150$ et 200 g/L).....	60
Figure V.7 : Taux d'élimination en fonction du temps de contact pour l'adsorption de l'Orange G par CAG à base du noyau d'olive et CAG Organosorb 10.....	60

Liste des Figures

Figure V.8 : Effet de la dose sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par CAG à base du noyau d'olive et CAG Organosorb 10.	62
Figure V.9 : Effet de la dose sur l'adsorption du vert de Malachite par CAG à base du noyau d'olive et CAG Organosorb 10.	62
Figure V.10 : Effet de la dose sur l'adsorption de l'Orange G par CAG à base du noyau d'olive et CAG Organosorb 10.	63
Figure V.11 : Effet de pH de la solution sur la fixation du Bleu de Méthylène par CAG à base du noyau d'olive et CAG Organosorb 10.	64
Figure V.12 : Effet de pH de la solution sur la fixation du Vert de Malachite par CAG à base du noyau d'olive et CAG Organosorb 10.	65
Figure V.13 : Effet de pH de la solution sur la fixation de l'Orange G par CAG à base du Noyau d'Olive et CAG Organosorb 10.....	66
Figure V.14 : Isothermes de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur les deux CAGs étudiés.....	68
Figure V.15 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du bleu de méthylène sur les deux CAGs étudiés.....	68
Figure V.16 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du bleu de méthylène sur les deux CAGs étudiés.....	69
Figure V.17 : Isothermes de l'adsorption du vert de Malachite sur les deux CAGs étudiés.....	70
Figure V.18 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du vert de Malachite sur les deux CAGs étudiés	70
Figure V.19 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du vert de Malachite sur les deux CAGs étudiés	71
Figure V.20 : Isothermes de l'adsorption de l'Orange G sur les deux CAGs étudiés	72
Figure V.21 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de l'Orange G sur les deux CAGs étudiés	73
Figure V.22 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de l'Orange G sur les deux CAGs étudiés	73
Figure V.23 : Courbe de percée pour le BM sur le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ et $F = 3 \text{ mL.min}^{-1}$	76
Figure V.24 : Courbe de percée pour le BM sur le CAG Organosorb 10 avec $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ et $F = 3 \text{ mL.min}^{-1}$	76
Figure V.25 : Courbe de percée pour le VM sur le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$ et $F = 3 \text{ mL.min}^{-1}$	77

Liste des Figures

Figure V.26 : Courbe de percée pour le VM sur le CAG Organosorb 10 avec $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$ et $F = 3 \text{ mL.min}^{-1}$	78
Figure V.27 : Courbe de percée pour l'OG sur le CAG à base des noyaux d'olive avec $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ et $F = 6 \text{ mL.min}^{-1}$	79
Figure V.28 : Courbe de percée pour l'OG sur le CAG Organosorb 10 avec $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ et $F = 6 \text{ mL.min}^{-1}$	79
Figure V.29 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 2 \text{ cm}$ et $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$	80
Figure V.30 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 3 \text{ cm}$ et $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$	81
Figure V.31 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 4 \text{ cm}$ et $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$	81
Figure V.32 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 2 \text{ cm}$ et $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$	82
Figure V.33 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 3 \text{ cm}$ et $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$	82
Figure V.34 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 4 \text{ cm}$ et $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$	83
Figure V.35 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 5 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$	84
Figure V.36 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 6 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$	84
Figure V.37 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 7 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$	85
Figure V.38 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 5 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$	85
Figure V.39 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 6 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$	86
Figure V.40 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 7 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$	86
Figure V.41 : Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 3 \text{ cm}$ et $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$	88

Liste des Figures

Figure V.42 : Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 4$ cm et $C_0 = 50$ mg.L ⁻¹	88
Figure V.43 : Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 5$ cm et $C_0 = 50$ mg.L ⁻¹	89
Figure V.44 : Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 3$ cm et $C_0 = 50$ mg.L ⁻¹	89
Figure V.45 : Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 4$ cm et $C_0 = 50$ mg.L ⁻¹	90
Figure V.46 : Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 5$ cm et $C_0 = 50$ mg.L ⁻¹	90
Figure V.47 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 2$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	91
Figure V.48 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 3$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	92
Figure V.49 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 4$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	92
Figure V.50 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 2$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	93
Figure V.51 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 3$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	93
Figure V.52 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 4$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	94
Figure V.53 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 5$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	95
Figure V.54 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 6$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	95
Figure V.55 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 7$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	96
Figure V.56 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 5$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	96
Figure V.57 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 6$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	97

Liste des Figures

Figure V.58 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 7$ cm et $F = 3$ mL.min ⁻¹	97
Figure V.59 : Effet de la concentration du OG sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 3$ cm et $F = 3$ mL/min	98
Figure V.60 : Effet de la concentration de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 4$ cm et $F = 6$ mL.min ⁻¹	99
Figure V.61 : Effet de la concentration de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 5$ cm et $F = 6$ mL.min ⁻¹	99
Figure V.62 : Effet de la concentration de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 3$ cm et $F = 6$ mL.min ⁻¹	100
Figure V.63 : Effet de la concentration de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 4$ cm et $F = 6$ mL.min ⁻¹	100
Figure V.64 : Effet de la concentration de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 5$ cm et $F = 6$ mL.min ⁻¹	101
Figure V.65 : Modèle BDST pour le BM sur le CAG issu des noyaux d'olive	109
Figure V.66 : Modèle BDST pour le BM sur le CAG Organosorb 10	109
Figure V.67 : Modèle BDST pour le VM sur le CAG issu des noyaux d'olive	110
Figure V.68 : Modèle BDST pour le VM sur le CAG Organosorb 10.....	110
Figure V.69 : Modèle BDST pour l'OG sur le CAG issu des noyaux d'olive	111
Figure V.70 : Modèle BDST pour l'OG sur le CAG Organosorb 10	111
Figure V.71 : Courbe d'étalonnage du BM	132
Figure V.72 : Courbe d'étalonnage du VM	132
Figure V.73 : Courbe d'étalonnage de l'OG.....	133

INTRODUCTION GENERALE

Utiliser l'eau, c'est pratiquement accepter de la polluer. En effet, toute activité industrielle et domestique engendre des rejets polluants qui renferment tous les sous-produits et les pertes de matières premières qui n'ont pu être récupérées ni recyclées. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution [1].

Aussi, l'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Union Européenne quant à elles ne fixent pas de lois en la matière mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA).

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués 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.

Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que les détergents et colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile ou métallique, les colorants et les métaux lourds, présents à l'état de traces qui sont essentiels pour les organismes vivants, ce qui ne peut entraîner que des effets néfastes [2] sur l'environnement.

L'industrie des textiles est le secteur le plus polluant et le plus consommateur d'eau. Elle engendre des eaux de rejet très toxiques du fait de la présence de plusieurs composés chimiques : colorants, tensioactifs et métaux lourds [3]. Les colorants sont difficilement biodégradables et la coloration est visible [4] pour de très faibles concentrations, parfois inférieures à 1 mg.L^{-1} [5]. La coloration peut donc persister dans l'effluent après un traitement biologique, ce qui nécessite l'emploi d'un traitement tertiaire pour l'éliminer.

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués, par exemple, la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [6].

Introduction Generale

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [7]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [8].

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbants pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

La valorisation des résidus d'agriculture sans générer de polluants est un grand défi et est recommandée pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement.

Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : peau de pomme [7], les noyaux des dattes [9], les noyaux d'olive [10 - 13], les noyaux de pêche [11], les épis de maïs [14], les grains de café [15] et le marc de café [16, 17], les déchets de thé [18], la bagasse [19], la coquille de noix de coco [20], les noyaux d'abricot [21] et artichaut [22] avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs sont moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial [23].

Les applications principales du charbon activé sont, entre autres, la purification, la décoloration, la désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques et alimentaires, etc.

L'élimination des colorants organiques et en particulier le bleu de méthylène (B.M) par des charbons actifs granulés ont été étudiés par plusieurs auteurs [24 - 27]. Le B.M (colorant cationique) a été utilisé récemment pour la détermination des surfaces spécifiques [28, 29].

Ce travail consiste à étudier l'adsorption des trois colorants, le bleu de méthylène, le vert de malachite et orange G; choisis comme des molécules organiques polluantes sur un charbon actif granulé (CAG) à base des noyaux d'olive et un commercial (Organosorb10).

La première partie concerne l'étude de l'adsorption en procédé batch (discontinu). L'influence du temps d'équilibre, du pH de la solution et de la dose du CAG ainsi que l'isotherme d'adsorption sur les charbons actifs étudiés sont déterminés.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption en procédé continu (sur colonne à lit fixe). L'influence de la hauteur du lit fixe, du débit d'écoulement du polluant, de la concentration

Introduction Generale

de ce dernier sur l'adsorption sont notamment examinés. Un autre objectif de ce travail est l'application des modèles mathématiques (Bohart - Adams, BDST, Thomson, et Yoon – Nelson) aux résultats expérimentaux obtenus.

Le présent travail, est une modeste contribution à l'étude de l'élimination des trois polluants organiques (Bleu de Méthylène, Vert de Malachite et orange G) en mode continu et discontinu sur deux supports à base des noyaux d'olive et Organosorb 10 (commercial). La progression de cette étude s'étale sur cinq chapitres :

Dans le premier chapitre de ce travail, nous présenterons tout d'abord la description des propriétés générales du charbon actif et le mode de synthèse des charbons actifs par la méthode d'activation chimique avec différents agents chimiques puis la caractérisation physico-chimique, structurale, spectroscopique et texturale des différents adsorbants.

Le deuxième chapitre donne des généralités sur le phénomène d'adsorption et expose quelques modèles d'adsorption en mode statique (isothermes de Langmuir et Freundlich) et en mode dynamique (Bohart - Adams, BDST, Thomson, et Yoon – Nelson).

Le troisième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique relatant les différents types de colorants ainsi que leurs classifications et utilisations, aux différentes méthodes d'élimination et leurs impacts environnementaux (la bio-accumulation et la toxicité des différents types de colorants).

Le quatrième chapitre est consacré à 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 réalisés au laboratoire et commercial. Enfin, une étude de l'adsorption des trois colorants sur deux CAGs en mode statique et dynamique est effectuée.

Le cinquième chapitre présente les résultats de la caractérisation physicochimique des deux charbons actifs en grain (CAGs). L'étude de l'adsorption des trois colorants sur les deux CAGs en mode statique est réalisée afin de pouvoir déterminer le temps d'équilibre, la masse de l'adsorbant, le pH, et la concentration pour chaque colorant, de tracer les isothermes d'adsorption puis essayer d'appliquer les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich avec les résultats expérimentaux obtenus. Par contre, les essais de l'adsorption en mode dynamique ont permis de tracer des courbes de percée pour les colorants étudiés. L'influence des paramètres hauteur du lit, concentration initial et vitesse d'écoulement sur ces courbes de percée a été examinée. Les résultats expérimentaux obtenus ont été exploités à l'aide de modèles dynamiques

Introduction Generale

(Bohart - Adams, BDST, Thomson, et Yoon – Nelson). Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus.

Chapitre I

CHARBON ACTIF

II. Introduction

C'est en allumant son premier feu que l'Homme a fabriqué son premier produit chimique : le charbon [30]. L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable.

L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence au début du XX^{ème} pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant. Les premiers charbons actifs sont obtenus par carbonisation de matériaux végétaux en présence de chlorure métallique et par action du dioxyde de carbone ou de vapeur sur du charbon de bois [31]. La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz [32]. Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420 000 tonnes. Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents décrits précédemment et en particulier des zéolites, les principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en termes de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite.

I.1. Mise en forme du charbon actif

Les charbons actifs se présentent traditionnellement sous forme de grains. Selon leur taille, ces grains sont classés dans l'une des deux catégories suivantes : les poudres et les granulés. Les années 70 ont vu émerger une mise en forme originale : le tissu. Les tissus de carbone activé sont aujourd'hui des charbons actifs disponibles sur le marché des adsorbants. Dans le cas des poudres et des granulés, la mise en forme intervient au choix avant ou après activation. Concernant les tissus, l'ordre des opérations est fixé : les fils sont toujours tissés puis activés.

Le choix d'un charbon actif (tissu, poudre ou granulé) adapté à une application donnée est important dans la mesure où la mise en forme influence grandement les propriétés

hydrodynamiques : perte de charge à la traversée du filtre, diffusion des molécules à adsorber (du fluide vers la surface ou vers l'entrée des pores).

I.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)

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

) Utilisation du charbon actif en poudre

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

Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

) Avantages du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.

Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.

L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

) Inconvénients du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.

Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.

I.1.2. Charbon actif granulé (CAG)

Les caractéristiques physiques du charbon actif granulé varient considérablement selon les produits. Il peut être soit en forme granulée soit extrudée ; il est représenté par des tailles telles que (8 20), (20 40), ou (8 30) pour des applications en phase liquide et par (4 6), (4 8) ou (4 10) pour des applications en phase vapeur [33]. Par exemple, un charbon (20 40)

est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0,84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0,42 mm).

La taille (8-30) est la plus utilisée pour de nombreuses applications. Le tableau suivant donne quelques mailles et leurs désignations équivalentes (N° ASTM).

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

Ouverture (mm)	N° ASTM	Ouverture (mm)	N° ASTM	Ouverture (mm)	N° ASTM
4,750	4	1,400	14	0,425	40
4,000	5	1,180	16	0,355	45
3,350	6	0,850	20	0,180	80
2,360	8	0,710	25	0,150	100
2,000	10	0,600	30	0,075	200
1,700	12	0,500	35	0,025	500

Utilisation du charbon actif granulé

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

Le charbon actif granulé est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique.

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

I.2. Sources du charbon actif

Le charbon actif obtenu à partir de biomasses ou de sous-produits agricoles qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [34]. A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour les procédés de protection de l'environnement suscite une recherche

complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [35].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, le lignite, la houille [36], la cellulose [37], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène - divinylbenzène, les résines phénol formaldéhyde [38], les pneus automobiles usagés [39, 40], les boues [41] et le marc de café [18]. Le charbon actif préparé à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [42 - 44].

Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix, les noyaux de fruits, les coques d'amande [45 - 47], les noyaux d'olives, les noyaux de pêches [48] et la coque de pécan [49, 50]. Les sous-produits agricoles de grains d'haricot et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [51], cosses de riz et cosses de graines de soja [47] sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits. Le charbon actif peut être préparé à partir d'une diversité de matrices carbonées [50 - 52].

Des chercheurs ont mis au point un procédé efficace pour la préparation de charbon actif à partir de la sciure de bois et de bagasse de canne à sucre par imprégnation de ces sciures dans l'acide phosphorique ou la soude caustique [53].

I.3. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif

I.3.1. La pyrolyse

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

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

-) La vitesse du chauffage du four ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).
-) La température finale de pyrolyse ($^{\circ}\text{C}$).
-) Le temps de résidence dans le four (h ou min).

) La nature du matériau de départ.

La vitesse de chauffage influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [54]. La température finale détermine la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon. Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [55].

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

I.3.2. Activation d'un matériau végétal

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [56].

I.3.2.1. Activation physique

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

I.3.2.2 Activation chimique

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus

faibles que dans le procédé d'activation physique. Le précurseur est imprégné avec H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [57].

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges [57].

I.4. Structure poreuse du charbon actif

La structure poreuse est en général caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux [58]. Que ce soit pour le charbon actif en grain ou en poudre, la structure poreuse est hétérogène, elle comprend des macro-, méso- et micropores (tableau I.2).

Tableau I.2 : Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC [59]

Dénomination	Diamètre (nm)
Micropores	< 2
Mésopores	2 - 50
Macropores	> 50

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre V_0 par unité de masse). Les micropores et mésopores sont produits par des burn-off (c'est la perte de masse lors de la pyrolyse, cette perte de masse indique le degré d'activation: $b - o = [(m_i - m_f) \times 100 / m_i]$) inférieurs à 50 %, au delà de ce degré d'activation les macropores se forment au détriment des micro et mésopores. Par conséquent, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores. La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [60]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores. La structure tridimensionnelle de pore d'une particule de charbon actif typique est représentée sur la figure I.1.

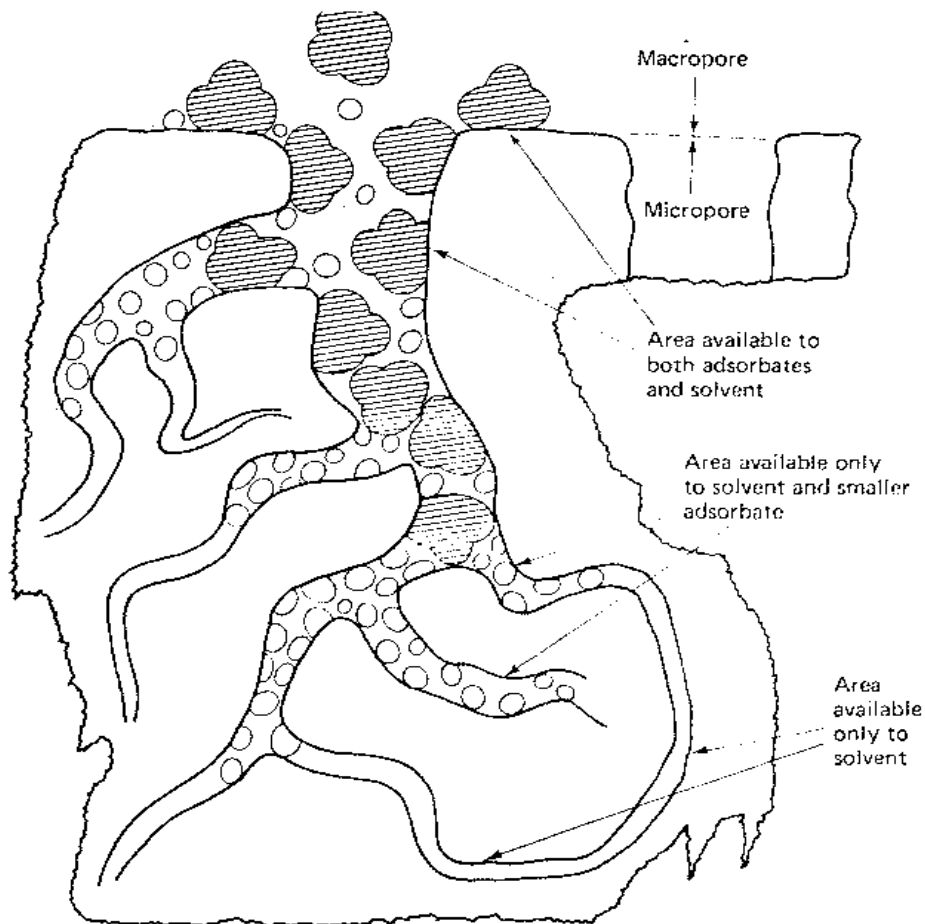


Figure I.1: Structure tridimensionnelle de pore d'une particule de charbon actif.

I.5. Caractérisation d'un charbon actif [61]

I.5.1. La surface

C'est la superficie totale des particules disponible pour l'adsorption. En général, plus la surface est grande, plus la capacité d'adsorption est grande. Cependant, c'est la surface effective qui est importante car une proportion élevée de cette surface existe dans la région poreuse et doit ainsi être accessible au contaminant (transfert de masse effectif) pour que la surface soit utile. Celle-ci peut être mesurée, par exemple, par la détermination d'azote adsorbé par le charbon exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (norme ASTM D3037). L'azote est utilisé pour sa faible taille, ce qui autorise l'accès aux micropores à l'intérieur de la particule de carbone.

I.5.2. L'indice d'iode

L'indice d'iode (ASTM D4607) : (> 950 mg) indique le degré d'activation d'un charbon actif et sert essentiellement à mesurer les micropores (0-20 Å) présents dans la surface interne du charbon.

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 (microporosité). 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 Å². L'indice d'iode est une indication de la capacité d'adsorption dans les micropores [62, 63].

I.5.3. Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. L'indice de BM permet d'évaluer les mésopores et les macropores, ce qui est synonyme d'une forte capacité d'adsorption de grosses molécules [64]. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 Å² [65].

I.5.4. Densité apparente du lit poreux [66]

La densité apparente d'un lit poreux correspond à la masse du lit fixe divisé par le volume apparent occupé par cette masse. Le volume apparent, V_{app} , est défini par le volume total d'un lit fixe, comprenant le volume intergranulaire, le volume poreux et le volume du solide. Cette densité dépend alors du tassement du lit qui devra être reproductible. Ce volume apparent peut être facilement mesurable en remplissant une éprouvette graduée avec le charbon considéré et lire, ensuite, ce volume après tassement du lit. Pour calculer la densité apparente de ce lit il suffit de peser cette éprouvette, préalablement pesée à vide, et de déterminer la masse d'adsorbant m_{ads} . En reproduisant cette manipulation plusieurs fois et moyennant les mesures, V_{app} et m_{ads} , la densité apparente est calculée de la façon suivante :

$$\rho_a = \frac{m_a}{V_a} \quad I.1$$

I.5.5. Porosité et surface spécifique

I.5.5.1. Porosité

La distribution de la taille des mésopores et des macropores est calculée suivant la méthode de Barret, Joyner et Helenda (méthode BJH) [67]. La méthode BJH permet de déterminer les volumes et surfaces cumulées par les pores dont les largeurs sont comprises entre 17 Å et 3000 Å (mésopores et macropores) pendant l'adsorption du N₂. La présence des micropores est observée à partir des isothermes d'adsorption et de la surface spécifique. La surface spécifique BET que nous allons décrire dans le paragraphe suivant est liée à la microporosité en plus des isothermes de type I, qui sont caractéristiques des micropores (Figure I.1).

I.5.5.2. Détermination de la surface spécifique (BET)

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller [67] ont étendu la théorie cinétique de Langmuir à l'adsorption multi couches. Ils ont ainsi obtenu une équation décrivant l'isotherme de type II (équation BET).

En partant de ces hypothèses, l'équation de BET se présente comme suit :

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} P/P_0 \quad (I.2)$$

où n = quantité adsorbée à la pression P ;

n_m = quantité de gaz nécessaire pour recouvrir 1g d'adsorbant d'une seule couche de gaz ;

c = constante BET définie comme suit: $c = e \left[(\varepsilon_1 - \varepsilon_L) / R \right]$

ε_1 : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

ε_L : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée

R : Constante des gaz parfaits

T : Température absolue (K)

Le tracé de $\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = f(P/P_0)$ donne une droite affine $y = a + b$, de pente $a = \frac{c-1}{n_m c}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $b = \frac{1}{n_m c}$.

On en déduit n et c : $n_m = \frac{1}{(a+b)}$ et $c = 1 + \frac{a}{b}$

La localisation et l'étendue de la région linéaire BET dépendent du système étudié et de la température d'analyse. En général, elle se situe dans le domaine des pressions relatives compris entre 0,05 et 0,35. La surface spécifique peut être obtenue en appliquant la relation suivante :

$$S_B = n_m \times N_A \times \sigma \quad (I.3)$$

Avec

: Surface occupée par une molécule de vapeur

N_A : Nombre d'Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

L'azote reste l'adsorbat le plus utilisé pour la détermination de la surface spécifique d'un matériau avec la convention d'utiliser la valeur $(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$. L'équation de BET est valable aux faibles pressions relatives ($P/P_0 < 0,35$). Au-delà de cette valeur, certaines hypothèses ne sont plus valables et sont sujets à discussion.

I.5.5.3. Chimie de surface des charbons actifs

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs, comme tous les matériaux poreux, sont gouvernées par la porosité et la chimie de surface. Cette dernière influence la capacité d'adsorption et le pouvoir catalytique des charbons actifs [68]. En effet, l'adsorption dans les solutions aqueuses étant un phénomène de surface, les anions seront plus favorables aux charbons actifs dont la chimie de surface est plus basique [69], et que les cations seront plutôt favorisés par les charbons actifs dont la chimie de surface est plus acide [70, 71].

I.5.5.3.1. Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par la méthode de Boehm [72]. 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.

On rappelle que la quantité de sites acides est calculée en considérant que NaHCO_3 dose uniquement les fonctions acides carboxyliques ($\text{pK}_a = 4 - 5$), Na_2CO_3 dose à la fois les fonctions acides carboxyliques et les fonctions lactones (pK_a autour de 6) et enfin NaOH dose l'ensemble des fonctions acides. La quantité de groupements phénols ($\text{pK}_a = 8 - 11$) a été ici attribuée à la différence entre les fonctions acides totales et les fonctions carboxyliques et lactones. Selon certains auteurs [73, 74], des fonctions carbonyles acides pourraient être également dosées par la soude, mais il est plutôt d'usage d'utiliser l'éthanoate de sodium pour les mesurer [75, 76].

I.5.5.3.2. pH au point de charge nulle (pH_{PCZ})

Le point de charge nulle (ou Point of Zero Charge, en anglais) se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un charbon et de connaître selon le pH de la solution quelle charge de surface nette il va présenter. Si à la fois le charbon et la molécule de polluant sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer (en partie) une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée [77, 78].

I.5.4.3.3. La spectrométrie infrarouge (Analyse FTIR)

L'absorption du rayonnement infrarouge (IR) résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels de liaisons moléculaires. Elle permet de révéler la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [79].

Les atomes sont soumis, en permanence à des mouvements de vibration correspondant à des élongations ou à des déformations de leurs liaisons. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes.

Chapitre II

PROCESSUS D'ADSORPTION

II.1. Introduction

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [80].

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimiques ou physiques et on parle alors de chimisorption et physisorption [81].

II.2. Principe de l'adsorption

Fantana et Scheele [83] ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Ce phénomène rend compte de la fixation de molécules gazeuses (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés. Ce phénomène exothermique met en jeu deux types d'interaction :

Les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

En 1881, Kayser [84] introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume. En 1909, Mc Bain propose d'utiliser le terme "sorption" pour englober les deux phénomènes [85] mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité. Le plus souvent, le terme d'adsorption est utilisé pour désigner à la fois la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe.

Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de chimique ou physique [86, 87].

II.3. Adsorption en procédé batch

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.3.1. Les isothermes d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée q_e en fonction de la concentration (C) à température constante [88]. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant / adsorbat et en particulier des propriétés physicochimiques de l'espèce adsorbée et de la nature de l'adsorbant.

Le phénomène d'adsorption en milieu aqueux peut être étudié en différents régimes ; les importants sont :

) Régime statique (Batch) : qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant par exemple du bleu de méthylène jusqu'à atteindre l'équilibre, ensuite sur la centrifugation de cette suspension.

) Régime dynamique (lit fixe) : dans ce cas, on mesure par exemple après le passage de la solution du bleu de méthylène à travers une colonne contenant l'adsorbant (CAG), la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant.

Dans tous les cas, la quantité du produit adsorbée, ou autrement dit, la capacité d'adsorption peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (II.1)$$

Avec :

C_0 : concentration initiale du soluté (mg.L^{-1}) ;

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg.L^{-1}) ;

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

Plusieurs modèles mathématiques permettent une description satisfaisante du phénomène d'adsorption [89]. Les modèles les plus appliqués sont de Langmuir et de Freundlich, et ils diffèrent par leurs conditions de validité.

II.3.1.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir est le plus simple, il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement homogène, chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat, et le nombre de molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

Le modèle de Langmuir s'écrit :

$$q_e = \frac{K_L \times b \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)} \quad (II.2)$$

La représentation linéaire par $\left(\frac{C_e}{q_e}\right)$ en fonction de C_e permet de vérifier le modèle. L'équation mise en jeu est la suivante :

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \frac{1}{b} C_e + \frac{1}{b \times K_L} \quad (II.3)$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption en mg de soluté adsorbée par g de d'adsorbant ;

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg.L^{-1}) ;

K_L : constante de Langmuir ;

b : capacité maximale d'adsorption en mg de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (monocouche au maximum).

De la pente et de l'ordonnée de la droite on déduit la valeur des paramètres b et K_L .

II.3.1.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été suffisamment représenté au cours des études d'adsorption [90]. La relation empirique de l'isotherme de Freundlich est de la forme [91]:

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (II.4)$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption en mg de soluté adsorbée par g de d'adsorbant ;

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg.L^{-1}) ;

K_F et $\frac{1}{n}$: constante de Freundlich ;

La constante de Freundlich (K_F) traduit le pouvoir adsorbant d'une matrice vis-à-vis de l'adsorbat. Plus la valeur de K_F est élevée, plus l'adsorption est importante.

D'après Giquel [92], l'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Selon cette relation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration du soluté. En général, même si ce modèle est peu applicable pour des concentrations élevées, il représente bien l'adsorption des substances diluées dans un solvant.

II.3.1.3. Isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET) [93]

Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches en considérant les hypothèses suivantes [94]:

- * La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous.
- * La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.
- * A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.

II.4. Adsorption sur colonne [95]

Le dimensionnement des unités d'adsorption sur colonne est basé sur des considérations, hydrodynamiques et physico chimiques, débit du fluide, temps de séjour, concentration, affinité adsorbant, granulométrie ...etc.

Pour décrire l'adsorption du soluté dans le cas d'une phase liquide circulant à travers le lit d'adsorbant, on utilise des relations de transfert entre les phases mobile (liquide) et solide (fixe). Pour cela, le profil de la concentration dans les deux phases doit être connu, en fonction du temps et de l'espace.

II.4.1. La méthode Expérimentale

On l'appelle aussi méthode de la zone de transfert de matière (ZTM), c'est cette méthode qui s'approche le plus de la réalité.

Ce concept a été développé par Michaels [96] pour l'échange d'ion et plus tard adapté par Lukchis [97] pour l'adsorption.

La méthode en elle-même est très simple, efficace et très fiable pour la pratique et permet d'établir des corrélations pour les systèmes d'adsorption [98]. Toutefois, il faut bien fixer les conditions opératoires:

1. un lit uniforme ;
2. un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide ;
3. pas de changement de phase ;
4. une énergie d'adsorption négligeable ;
5. absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

Il a été remarqué que durant le processus d'adsorption, ce n'est tout le filtre qui participe au phénomène de transfert, mais seulement une portion du lit dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 95% de l'échange du soluté entre les deux phases mobile et fixe. Cette portion du lit nommée *zone de transfert de matière* se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation [99].

II.4.2. Courbe de percée

Le charbon actif en grains est utilisé sous forme de lit fixe, traversé soit par un gaz, soit par un liquide. Le charbon va se saturer progressivement : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est le front d'adsorption. La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C_{sortie} , alimenté en continu par une solution de concentration C_0 (Figure II.1).

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (Figure II.1) :

-) le temps de percée t_b , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé.
-) la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de percée qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical.

La forme des courbes de percée dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit. La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de perçage est vertical [100].

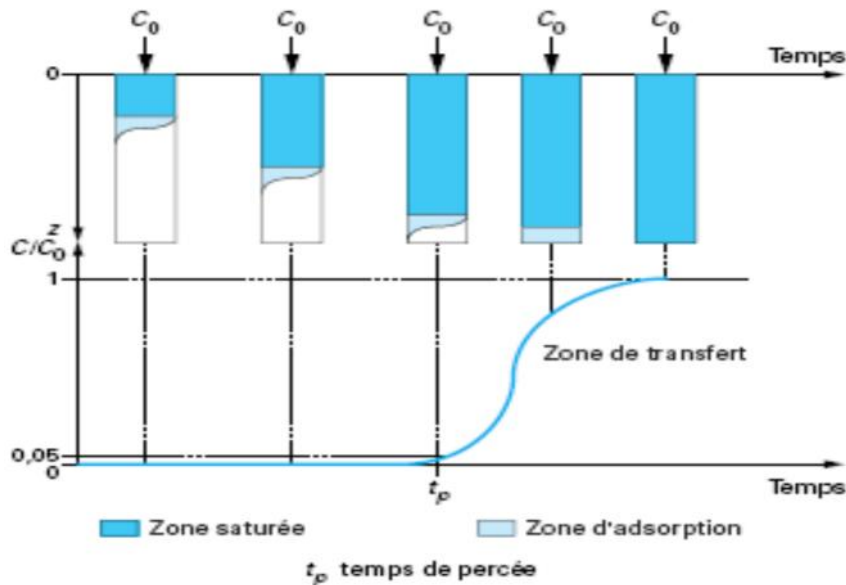


Figure II.1 : Courbe de percée et principe de la saturation de CAG (lit fixe) [101]

II.4.3. Modélisation des courbes de percée [101]

Il existe dans la littérature de nombreux modèles disponibles pour décrire les courbes de percée. Quatre modèles sont employés pour décrire les courbes de percée ou cinétiques d'adsorption en colonne obtenues en faisant varier les différents paramètres opératoires à savoir: la hauteur de lit, le débit d'alimentation et la concentration initiale de la solution à traiter.

II.4.3.1. Modèle d'Adams - Bohart

Le modèle d'Adams Bohart a été un des premiers à décrire les courbes de percée d'un lit de charbon actif en grain [102]. L'équation suivante donne le temps de percée en fonction de paramètres opératoires de l'adsorbent :

$$l \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) = \frac{k_A \times N_0 \times Z}{U} - k_A \times C_0 \times t_b \quad (II.5)$$

Avec t_b temps de percée (min),

C_0 : concentration initiale (mg. L⁻¹),

U : vitesse dans le réacteur supposé vide (cm.min⁻¹),

N_0 : capacité d'adsorption dynamique (mg. L⁻¹),

Z : hauteur de garnissage (cm),

k_{AB} : Constante d'Adams – Bohart

Cette équation très simple permet de donner quelques règles générales quant à l'influence de paramètres opératoires sur les temps de percée :

) **temps de percée** : c'est inversement proportionnel à la concentration initiale ;

) **la vitesse de passage du fluide**: on utilise la vitesse U_0 dans le réacteur supposé vide, c'est-à-dire le rapport entre le débit volumique F et la surface S de l'adsorbant ($U_0 = F/S$). Plus cette vitesse est faible, meilleure est l'adsorption. Par contre, pour un débit donné, il est intéressant de travailler avec des vitesses élevées afin de minimiser le diamètre du lit.

) **la hauteur d'adsorbant**: il est bien évident que la hauteur d'adsorbant donne la durée de vie du système. On travaille très souvent avec des hauteurs de lit comprises entre 2 et 3 m afin d'éviter une trop forte perte de charge et un tassement ou une fluidisation des grains d'adsorbants. Les paramètres de l'équation, c'est-à-dire la capacité d'adsorption dynamique (N_0) et la hauteur de front ou zone de transfert (Z_0) sont déterminées expérimentalement. Dans le cas d'applications industrielles d'un tel modèle, N_0 est de l'ordre de 90 % de la valeur de la capacité d'adsorption définie en réacteur statique et Z_0 est de quelques centimètres.

II.4.3.2. Modèle de Thomas [95]

Divers modèles mathématiques peuvent être employés pour décrire l'adsorption à travers une colonne à lit fixe. Le modèle le plus cité dans la littérature est celui de Thomas. Il a été utilisé pour l'adsorption des composés organiques, inorganiques et métaux lourds [103].

En traçant la courbe $\left[\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \right]$ en fonction du temps (t), nous déduisons les paramètres du modèle de Thomas à savoir les constantes K_{TH} et q_0 [103].

$$L \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_T \cdot q_0 \cdot m}{F} - k_{th} \cdot C_0 \cdot t \quad I1.6$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg.L^{-1}).

C_t : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne (mg.L^{-1})

m : Masse du lit (g).

K_{Th} : Constante de Thomas ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_0 : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse (mg.g^{-1}).

F : Débit d'alimentation en solution de la colonne (L.min^{-1})

t : Temps de percée relative à la concentration C_t en sortie de la colonne (min).

II.4.3.3. Modèle de Yoon-Nelson

Yoon et Nelson ont proposé un autre modèle pour décrire les courbes de percée relatives à l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur une colonne remplie de charbon. Il se présente sous la forme suivante [104]:

$$L \left(\frac{C}{C_0 - C} \right) = K_Y \cdot t - \tau \cdot K_Y \quad II.7$$

Le modèle de Yoon-Nelson n'est qu'une forme modifiée de celui de Thomas. Il est appliqué pour déterminer les valeurs du temps () correspondant à l'adsorption de 50% du polluant.

Les paramètres de Yoon-Nelson sont donnés par la forme linéaire suivante [105].

$$t = \tau + \frac{1}{K_Y} \cdot L \left(\frac{C}{C_0 - C} \right) \quad II.8$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale en polluant (mg.L^{-1}).

C : Concentration en polluant en sortie de la colonne et au temps t (mg.L^{-1}).

K_{YN} : Constante de Yoon-Nelson (min^{-1}).

τ : Temps correspondant à l'adsorption de 50 % d'adsorbant (min)

II.4.3.4. Le modèle BDST

Le modèle BDST peut être utilisé pour analyser les courbes de percée. Le modèle BDST est un modèle simple reliant le temps de percée (t_b) à la hauteur de la colonne (Z) en termes des concentrations opératoires et des paramètres d'adsorption. L'équation peut s'écrire de la manière suivante [106].

$$t = \frac{N_0 \cdot Z}{C_0 \cdot U} - \frac{1}{K_a \cdot C_0} \cdot L \left[\left(\frac{C_0}{C} \right) - 1 \right] \quad II.9$$

Avec :

C : Concentration en polluant en sortie de la colonne (mg.L^{-1}).

N_0 : Capacité d'adsorption par unité de volume du lit (mg.L^{-1}).

U : Vitesse linéaire (cm.min^{-1}).

K_a : Constante de vitesse du modèle BDST ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

t_b : Temps de percée (min).

Z : Hauteur du lit (cm).

C_0 : Concentration initiale de l'ion métallique en solution (mg.L^{-1}).

Chapitre III

LES COLORANTS

III.1. Introduction

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des terres colorées, puis ceux des fibres végétales et animales.

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs.

Les colorants servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariaux, etc).

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique.

III.2. Généralités sur les colorants

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps, est un composé organique insaturé et aromatique.

Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [107].

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π)), comportant des liaisons non

liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [108]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau III.1 [109].

Tableau III.1: Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante, [109].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
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-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

III.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales).

III.3.1. Classification selon la constitution chimique

Les colorants sont répartis en 25 grandes classes structurales selon les groupes chimiques présents dans leur molécule, même si cette dernière n'est pas entièrement connue. Les colorants azo représentent la classe la plus importante, dont les sous-classes correspondent au nombre de groupes N=N dans la molécule. En excluant les colorants précurseurs et les colorants au soufre de constitution indéterminée, deux tiers des colorants listés dans le Colour Index appartiennent à cette classe, dont un sixième sous forme de complexes métalliques. La deuxième classe en ordre d'importance est celle des anthraquinones (15 %), suivie des triarylméthanes (3 %) et des phtalocyanines (2 %). Toutes les autres classes chimiques ne dépassent pas le pourcent.

III.3.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe (-N=N-) (figure III.1). Ce chromophore a été découvert par Griess en 1858 [110]. Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques. Ces colorants sont produits en général par *diazotation* d'amines aromatiques et réaction de *copulation* avec des amines aromatiques ou des phénols. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [111, 112] que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 - 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [113]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en oeuvre et sont très résistants à la biodégradation [114].

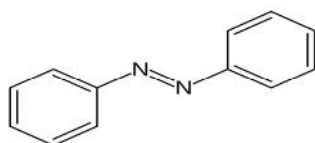


Figure III.1: Formule chimique de l'azoïque

III.3.1.2. 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 amino. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone (Figure III.2) qui présente le groupe chromophore carbonyle >C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène ; cela veut dire que le chromogène est l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée.

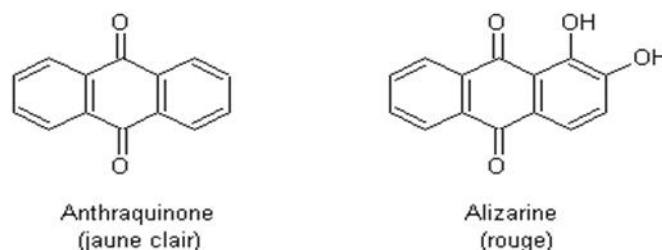


Figure III.2: Formule chimique de l'anthraquinone.

III.3.1.3. Les colorants polyméthiniques

Un exemple important de colorants polyméthiniques pour lesquels le groupe chromophore est $-\text{CH}=\text{}$ ou $-\text{CR}=\text{}$ est le jaune 11 (Figure III.3) dont la formule est la suivante.

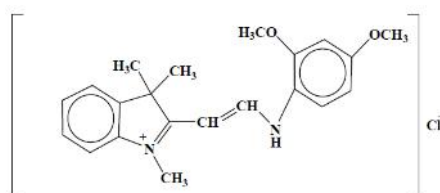


Figure III.3: Formule chimique du colorant jaune 11.

Dans cette catégorie de colorants, on peut remplacer un ou plusieurs groupes chromophores méthine par un groupe azométhine N substitué comme dans le cas du jaune 28 (figure III.4).

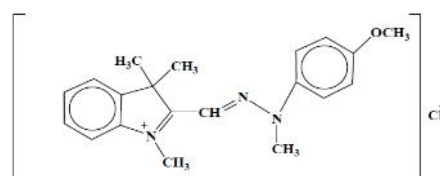


Figure III.4: Formule chimique du colorant jaune 28.

III.3.1.4. Les colorants xanthène

Le chromophore xanthène (Figure III.5) est un cycle pyrone formé de deux noyaux aryles liés par un atome d'oxygène. Les groupes terminaux sont semblables à ceux présents sur les colorants triarylméthanés : amino, hydroxy ou les deux.

Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux

de rejets. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [115,116].

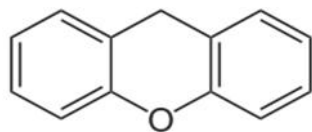


Figure III.5: Formule chimique du xanthène

III.3.1.5. Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre (Figure III.6). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

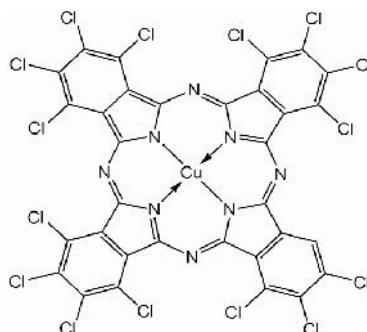


Figure III.6: Formule chimique de phtalocyanine

III.3.1.6. 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 électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

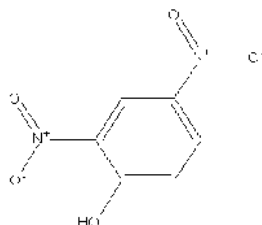


Figure III.7: Formule chimique du nitré

III.3.1.7. Les colorants di- et triarylméthanés

Les di- et triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le di- et triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

Les quelques colorants diarylméthanés (Figure III.8a) ont peu d'intérêt pratique et il en va de même pour les colorants triarylméthanés (Figure III.8b), au profit des autres grandes classes. Ces colorants ont connu une certaine importance comme colorants acides, basiques, mordants, dans les gammes de couleurs violet, bleu et vert. Leur noyau aryle n'est pas toujours un benzénoïde et les groupes terminaux peuvent être amine/quinonimine, hydroxy/quinone ou les deux. [117]

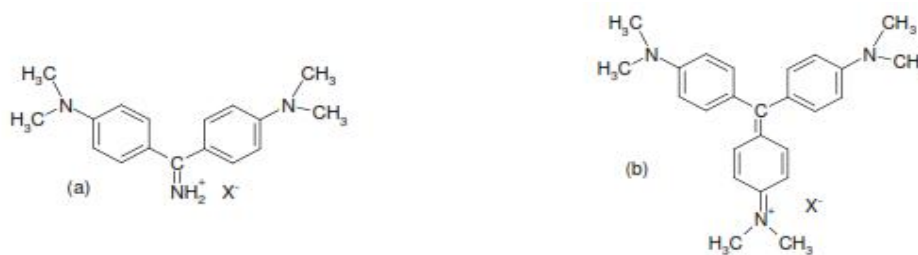


Figure III.8: Formule chimique de di- et triarylméthanés

III.3.1.8. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné 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 [118-120].

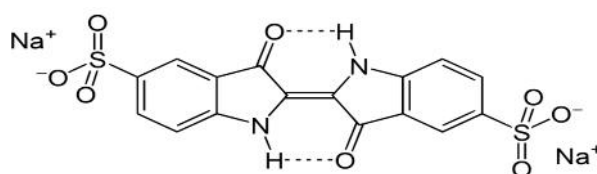


Figure III.9: Formule chimique du carmin d'indigo.

III.3.2. Classification tinctoriale

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

III.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, 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 textiles.

III.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes, les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur les quelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

III.3.2.3. Les colorants à mordants (métallifère)

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. On peut distinguer deux types :

- **Colorants à complexe métallifère type 1** : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique.
- **Colorants à complexe métallifère type 2** : deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5.

III.3.2.4. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [121]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [122]. Ces colorants ont les structures suivantes :



Figure III.10: Les groupes réactifs du colorant réactif

III.3.2.5. Les colorants azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule

suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintées en modifiant le procédé.

III.3.2.6. Les colorants dispersés (plastosolubles)

Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester.

III.3.2.7. Les colorants au soufre

Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite réoxydés à leur état insoluble dans la fibre. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne.

III.4. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg. L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [123]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

III.4.1. 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, alors 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 aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure III.11).

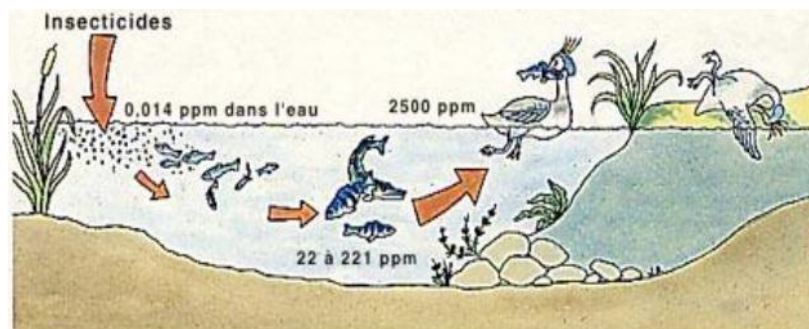


Figure III.11: Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [124].

III.4.2. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [125, 126]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [127].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL au-dessous du poids corporel de 250 mg kg⁻¹ 50. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés

peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [128]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que 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.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [129]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple, on peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Fig.III.12) [130-133].

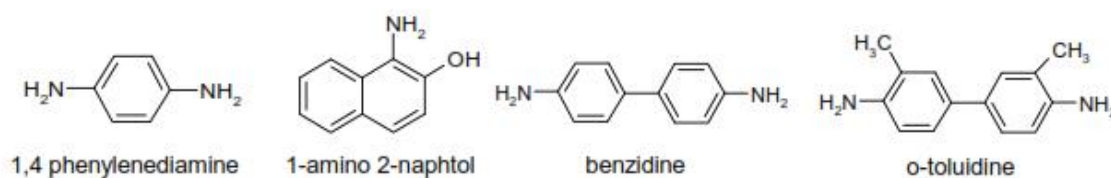


Figure III.12: Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [134]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [135].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [136].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

III.5. Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau III.2 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie).

Tableau III.2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [137, 138].

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 - 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 - 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 - 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 - 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

Chapitre IV

PROCEDURES EXPERIMENTALES

IV.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 [139].

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des adsorbants à partir un déchet agro-alimentaire «Les noyaux d'olive » afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

IV.2. Préparation de l'adsorbant

Les noyaux d'olive sont traditionnellement utilisés pour la combustion ou sont inutilisés. Ils sont durs et peuvent représenter un bon précurseur pour la préparation de charbon actif de bonne résistance mécanique, à faible teneur en cendre et capacité d'adsorption élevée, vis à vis des ions métalliques [140].

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire [141]. Les noyaux d'olive ont été séchés au soleil pendant deux ou trois jours, puis à l'étuve pendant 24 heures à 110 °C.

La préparation des noyaux d'olive consiste en une activation chimique par un agent déshydratant. Cet agent est l'acide phosphorique de concentration massique 50 %. Le matériau est imprégné pendant 2 heures 30 minutes à une température de 170 °C. Cette imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Le matériau est ensuite lavé une dizaine de fois jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif. Après séchage, le matériau traité est placé dans un four tubulaire. L'activation a été effectuée à une température de 750 °C sous vapeur d'eau pendant 3 heures. La figure IV.1 schématise la procédure d'activation chimique appliquée au matériau. Le charbon obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N) pour éliminer les impuretés durant le processus de l'activation, ensuite lavé une dizaine fois avec de l'eau distillée. Après séchage à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures, le charbon actif granulé a été tamisé sur appareil *Retsch 5657 HAAN 1, type Vibro* à un diamètre entre (0,5-1.0 mm)

[12,13]. Finalement, le charbon actif a été gardé dans des récipients hermétiques placés dans un dessiccateur.

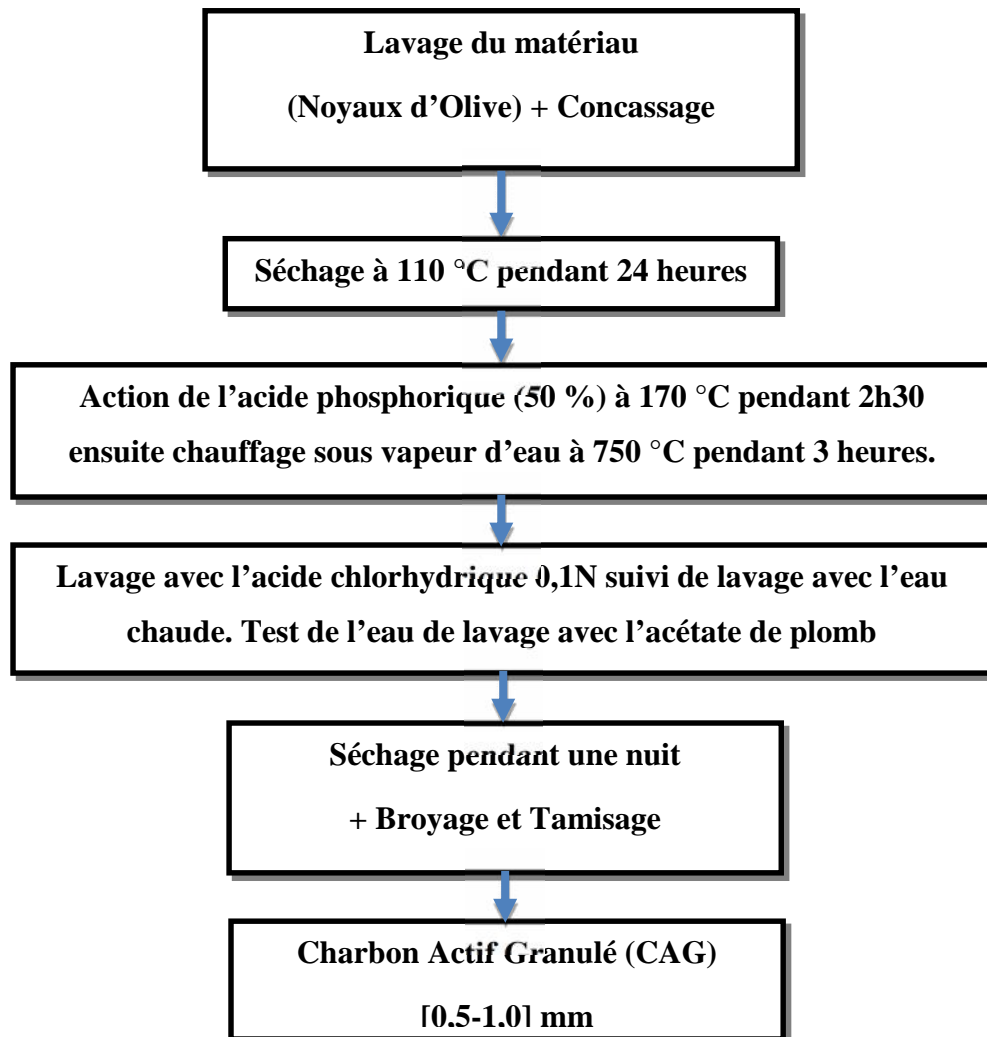


Figure IV.1 : Schéma du protocole expérimental de préparation d'un charbon actif granulé

IV.3. Techniques de caractérisation

La caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude est faite par l'utilisation de plusieurs techniques décrites ci-dessous.

Les méthodes de caractérisation adaptées sont : la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour la détermination de la surface spécifique, la détermination de l'indice d'iode pour la microporosité, la détermination de la surface accessible au bleu de méthylène et enfin

la détermination des groupements fonctionnels de surface par la méthode de Boehm et spectroscopie infra rouge.

V.3.1. Caractérisation structurale

V.3.1.1. Méthode BET

Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer, Emmett et Teller en 1938. La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon avec pour objectif de mesurer la surface spécifique.

La méthode BET nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation jusqu'à 300 °C afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. L'appareil utilisé est de type *Micromeritics ASAP 2010*. L'isotherme d'adsorption de l'azote (à -195 °C) permet d'accéder à la surface spécifique S_{BET} ($m^2.g^{-1}$) des matériaux étudiés et la distribution de la taille des pores. La surface spécifique peut être directement calculée à partir de la région linéaire de l'isotherme de BET dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0,055 et 0,279.

IV.3.1.2. 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. Une masse de 0,1 g de matériau étudié est agité avec 25 mL de solution de bleu de méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. L'isotherme de Langmuir, peut être utilisée pour calculer la surface disponible au bleu de méthylène par l'équation suivante :

$$S_B = \frac{b \times N \times S}{M_m} \quad (II .1)$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique ($m^2.g^{-1}$).

b : capacité maximale d'adsorption ($mg.g^{-1}$) (obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir).

N : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

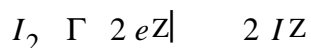
S : surface occupée par une molécule de bleu méthylène (119 \AA^2).

M_m : masse molaire du bleu de méthylène hydraté ($319,86 \text{ g.mol}^{-1}$).

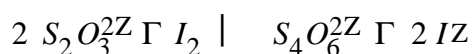
IV.3.1.3. Indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02 N [142] a été déterminé par iodométrie.

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



Des agents fortement réducteurs tels que le chlorure stanneux, l'acide sulfureux, le sulfure d'hydrogène et le thiosulfate de sodium réagissent avec l'iode même en solution acide.



Une solution d'iode dans une solution d'iodure aqueuse de potassium a une couleur intense jaune à marron. Une goutte d'une solution 0,1 N d'iode confère une couleur pâle jaune à 100 mL d'eau de telle sorte que l'iode peut lui même servir d'indicateur dans une solution incolore.

Le test peut être rendu plus sensible en utilisant une solution d'empois d'amidon (ou de thiodène). L'amidon réagit avec l'iode en présence d'iodure pour former un complexe bleu intensément coloré, qui est visible à des concentrations d'iode faibles. Ainsi 100 mL d'eau contenant 0,05 – 0,1 g d'iodure de potassium et quelques mL de solution d'amidon à 1 % prennent une coloration bleue distincte par l'addition d'une goutte de solution d'iode 0,1 normale. Le grand mérite de cette méthode est qu'elle est peu chère. Cependant, lors du titrage de l'iode, il faut ajouter la solution d'amidon juste avant le point d'équivalence car la formation d'un complexe insoluble avec l'iode empêche l'addition de l'indicateur plus tôt dans la réaction.

Réactifs : solution d'iode (0,1 N); Solution thiosulfate de sodium pentahydraté (0,1N) ; Solution d'amidon (1 %) dans l'eau bouillante; Acide chlorhydrique (5 %) ; Solution bichromate de potassium (0,1 N) ; Solution d'iodure de potassium (0,1 N).

Mode opératoire : pour déterminer l'indice d'iode de nos adsorbants nous avons suivi le protocole ci-dessous: Peser avec précision 0,2 gramme du matériau en poudre et l'introduire dans un Erlenmeyer de 250 mL. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique et agiter jusqu'à ce que l'adsorbant soit mouillé. Ensuite, placer l'Erlenmeyer sur une plaque chauffante, faire bouillir pendant 30 secondes. Laisser refroidir à la température ambiante et ajouter 100 mL de la

solution titrée de l'iode 0,1 N, boucher le flacon immédiatement et agiter vigoureusement pendant trente secondes. Filtrer à travers le papier Whatman N° 2. Mélanger le filtrat et en prendre 50 mL pour transférer dans un autre Erlenmeyer de 250 mL puis titrer avec la solution de thiosulfate. Ajouter à la fin du titrage 2 mL d'empois d'amidon. Enregistrer le volume final de thiosulfate ajouté et calculer l'indice d'iode comme suit :

$$I_1 \quad d i u = \frac{[(V_2 - V_1) \times N \times 126,93]}{m} \quad (I1 . 2)$$

Où m : La masse de charbon actif (g).

V_2 : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V_1 : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée.

Calcul de l'indice d'iode dans le cas où la concentration de l'iode résiduaire du filtrat diffère de 0,02 N :

) **Calculer la molarité résiduaire du filtrat R :**

$R = V_2 \times 0,001 / 2$ où V_2 est le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage de l'iode après adsorption. Si R n'est pas compris entre 0,004 et 0,017 M, la procédure doit être répétée en utilisant une masse d'échantillon différente. Si R est compris entre 0,004 et 0,017 M.

) **Calculer le facteur de correction D :**

$$D = \left[\frac{0,01}{R/2} \right]^{0,1} \quad (I1 . 3)$$

) **Calculer l'indice d'iode en mg d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant :**

$$I_1 \quad d i u = \frac{[1269,3 - (V \times 27,92)] \times D}{m} \quad (I1 . 4)$$

IV.3.2. Mise en évidence des propriétés acides

IV.3.2.1. Méthode de Boehm

Parmi les nombreuses méthodes de détermination des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs, nous avons choisi celle de Boehm [72], car elle est facile à mettre en œuvre tout en nécessitant peu de produits. Elle permet de doser pratiquement tous les groupements acides oxygénés. Boehm a mis en évidence quatre groupes de fonction acides

sur les charbons actifs. La distinction entre les acides de force différente se fait au moyen de bases de basicité croissante ; les bases sont NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , et NaOC_2H_5 [143].

Les adsorbants ont été réduits sous forme de poudre puis mis en contact avec l'une des quatre bases suivantes : NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , NaOC_2H_5 . Après filtration de la suspension, on dose l'excès de base en retour par une solution d' HCl (0,1N). A partir des courbes de titrage, on déduit par la classification de Boehm le type de site contenu dans le charbon actif. Des masses de 0,3 g de l'adsorbant testé ont été mises successivement dans des fioles jaugées de 50 mL. Dans chaque fiole, 30 mL de chaque base de concentration 0,1 N sont ajoutés et l'agitation est maintenue pendant 48 heures à la température de $25 (\pm 2) ^\circ\text{C}$. Après la filtration, la quantité de base consommée par le charbon actif est déterminée par titrage d'un volume connu de filtrat (10 mL) par l'acide chlorhydrique (0,1 N).

La concentration de surface des groupes fonctionnels basiques a été directement obtenue à partir du titrage en retour, celles des groupes acides ont été évaluées en faisant les hypothèses suivantes :

-) La solution de NaOH neutralise les groupes carboxyliques, phénoliques et lactones.
-) la solution de Na_2CO_3 neutralise les groupes carboxyliques, et lactones.
-) la solution de NaHCO_3 neutralise les groupes carboxyliques.

IV.3.2.2. Analyse par IRTF

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier de type (*IRPrestige – 21 Shimadzu*). Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de nombre d'onde $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, avec une résolution 1 cm^{-1} .

➤ Protocole expérimental

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr , 1 mg d'échantillon est mélangé à 100 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 350 MPa et séché pendant 48 heures à $105 ^\circ\text{C}$. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions ex situ uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur.

IV.3.2.3. pH de Point de Charge Zéro (pH_{PCZ})

Le pH_{PCZ} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les

phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA.

Protocole expérimental : un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g de adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du pH_{initial} . Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $pH(\text{final})=pH(\text{initial})$ est le pH_{PCZ} du CA.

IV.4. Application à l'adsorption

IV.4.1. Substances organiques étudiées

Nous avons examiné l'adsorption sur les deux charbons actifs, de trois polluants organiques qui sont le bleu de méthylène, le vert de malachite et l'orange G. Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par leur facilité de dosage dans l'eau. Le bleu de méthylène constitue en outre un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs.

IV.4.1.1. Bleu de méthylène

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (BM). C'est un dérivé de phénothiazine [141], et est un colorant cationique [144], il existe comme une poudre vert foncé, sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [145], le plus courant c'est le trihydraté [146]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [147]. Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [148].

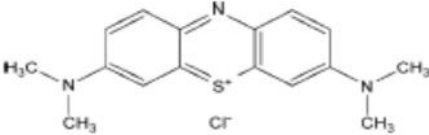
Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. Le tableau IV.1 donne quelques propriétés physico-chimiques du BM.

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tels que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé:

-) un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
-) il accélère la réduction des méthémoglobines;
-) un antiseptique [149], un antirhumatismal [144];

-) coloration du coton, bois, soie et papier [150,151];
-) un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [152];
-) un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [141];
-) traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [153];

Tableau IV.1: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Propriétés	Bleu de Méthylène (BM)
Structure Chimique	
Formule Chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Poids moléculaire	319,86 g mol ⁻¹
Type	Colorant Basique
Solubilité	Soluble dans l'eau (35,5 g L ⁻¹)

➤ **Toxicité du bleu de méthylène**

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [154], dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg.kg⁻¹. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [153].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [155] et les eaux [150]. L'exposition aigue à ce produit causera dans les cas suivants :

-) Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [150,156] ;
-) Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [150] et augmentation de la fréquence cardiaque [151] ;
-) Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [156], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [151, 152, 157].

➤ **Impact des colorants sur l'environnement et la santé**

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement soit sur l'être humain.

Sur l'environnement: la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [158].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

Sur la santé: sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent:

-) Etre mutagènes,
-) Etre Génotoxiques,
-) Entraîner des cancers de la thyroïde,
-) Entraîner des tumeurs des glandes surrénales,
-) Contenir des substances cancérigènes,
-) Avoir des actions sur le système nerveux central,
-) Inhiber ou causer un déficit de certaines enzymes,
-) Augmenter la perméabilité intestinale.

IV.4.1.2. Vert de malachite

Le Vert de malachite (Basic Green 4) est un colorant cationique de formule générale $C_{52}H_{56}N_4O_{12}$; poids moléculaire : 929 g.mol⁻¹; pK_a =6,9 (produit de Sigma-Aldrich). 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 (Figure IV.2 et Tableau IV.2).

Le nom de Vert de Malachite provient du nom du carbonate minéral, la Malachite. Il est 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 et le composé a été répertorié en classe II. 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. Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du vert de malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré en chimie. Le vert de malachite possède deux zones de virage, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique [159].

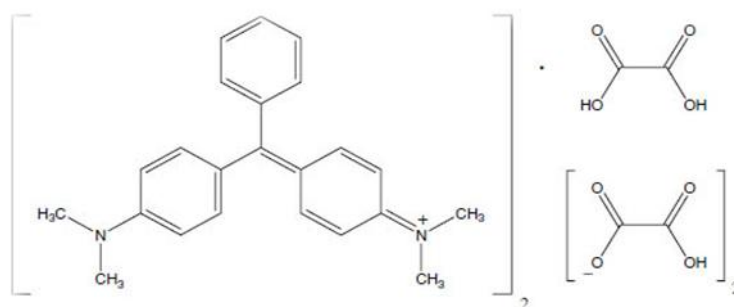


Figure IV.2: Structure du vert de malachite (sel d'oxalate).

Fernandes *et al.*, Rao et Culp *et al.* [160-162] ont établi que le vert de malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement toxique pour les mammifères. Il fait partie de la famille des triphénylméthanés, qui sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [146-148]. La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne [153] ou levure [149, 163]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [146]. 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 [162]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler (*bis (diméthylamino)*

benzophénone) et *p*-diméthylaminophenol [150]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [151]. Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

Tableau IV.2 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.

Formule brute	C₅₀H₅₂N₄O₈.C₂H₂O₄
Masse molaire	929 g.mol ⁻¹
pK_a	6,9
Solubilité	110 g.L ⁻¹ H ₂ O (24°C)

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 virage, un en milieu très acide et un en milieu très basique [152].

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 [152].

IV.4.1.3. Orange G « OG »

L'orangé G est un colorant appelé aussi l'acide orangé 10 ou sel disodique de l'acide 1.3naphtalenedisulfonique 7-hydroxy 8-phenylazo, il appartient à la famille des azoïques, d'apparence, poudre orange foncé, soluble dans l'eau avec une solubilité de 50 g.L⁻¹. Il a un point de fusion estimé à 390°C.

Stable dans des conditions normales d'utilisation et de stockage, sa combustion peut produire du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des oxydes de soufre, et des oxydes d'azote.

Son ionisation est acide, avec une solubilité dans l'acétone < 1,00 g.L⁻¹. C'est un composé très toxique, mutagène, cancérigène et provoque la granulation de HEINZ dans l'hématite du rat [164-166]. L'orangé G a pour formule chimique de C₁₆H₁₀N₂Na₂O₇S₂ et masse moléculaire 452,37 g.mol⁻¹, sa structure chimique développée est montrée dans la figure IV.3.

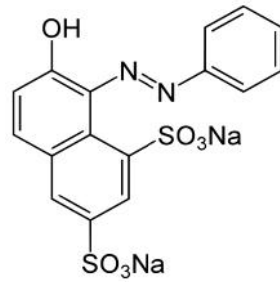


Figure IV.3 : Structure chimique de l'Orange G (OG)

IV.5. Préparation des solutions étudiées

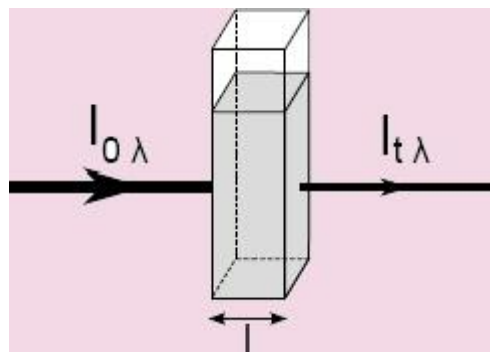
Les solutions aqueuses des polluants étudiés (bleu de méthylène, vert de malachite et orange G) de concentration connue ont été préparées par dissolution des quantités exactes par pesée dans l'eau distillée.

) **Principe de la spectrophotométrie UV /Visible**

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de *Beer-Lambert* [167].

) **Loi de Beer-Lambert**

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur **l** de solution d'un corps adsorbant. Soit **I₀** la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et **I** la puissance rayonnante à la sortie, **C** la concentration du corps absorbant et **l** l'épaisseur de la cuve.



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

$$A = l\epsilon \left(\frac{I_0}{I} \right) = l\epsilon \left(\frac{1}{T} \right) = \epsilon_\lambda \times l \times C = k \times C \tag{II.5}$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé (mg L^{-1}).

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

ϵ : coefficient spécifique d'absorbance.

d : épaisseur de la cuve.

Les colorants étudiés ont été analysés directement par spectrophotométrie UV/Vis, avec un spectrophotomètre UV/Vis type JENWAY Model 7305 à l'absorption maximale pour le bleu de méthylène, vert de malachite et orange G et à la longueur d'onde au point isobestique pour le vert de malachite car son absorbance dépend du pH alors l'influence du pH est négligeable pour les deux autres colorants. Les longueurs d'onde du maximum d'absorption sont 665, 615 et 479 nm respectivement pour le bleu de méthylène, le vert de malachite et l'orange G. Le domaine de linéarité pour l'absorbance varie entre 0 et 1,2. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Le principe de cet appareil est basé sur la loi de Beer-Lambert.

Avant analyse, les échantillons ont été filtrés dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen). L'étalonnage a été effectué à partir des produits dissous dans l'eau distillée.

Les solutions aqueuses du bleu de méthylène, du vert de Malachite et de l'orange G de concentrations connues ont été préparées en dissolvant des quantités exactes par pesée dans l'eau distillée.

) 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^{-1} à partir de laquelle nous avons préparé une solution mère II (SMII) de concentration 100 mg.L^{-1} , de cette solution toute une gamme de solutions de chaque colorant le bleu méthylène, le vert de Malachite et de l'orange G 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. L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 20 mg.L^{-1} . Les résultats des absorbances sont regroupés dans les tableaux (V.23-V.25) et les figures (V.70-V.72) sur l'annexe.

IV.6. Procédé d'adsorption en batch

L'objectif de cette partie, consiste à déterminer l'effet de certains paramètres physico-chimiques sur les interactions colorants - CAGs (adsorbant-adsorbat): temps d'équilibre, pH, dose de l'adsorbant. Cette étude passe dans un premier temps par la détermination du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

IV.6.1. Influence du temps de contact

L'étude de l'adsorption de ces colorants par les deux CAGs en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant - adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption.

Les essais sont réalisés en batch à température ambiante (25°C) dans des béchers, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) d'une masse fixe de 0,1 g de CAG (à base des noyaux d'olive et commercial organosorb 10) dans un volume de 25 mL de la solution de chaque colorant (bleu méthylène, vert de Malachite et orange G) à 400 tr.min⁻¹ jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. La concentration de la solution est de (100 et 200 mg.L⁻¹ pour le BM, 100 et 200 mg.L⁻¹ pour le VM et 100 et 200 mg.L⁻¹ pour l'OG).

Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés du solide par centrifugeuse. L'analyse de la concentration de chaque colorant résiduelle est effectuée par spectrophotométrie UV/Vis type JENWAY Model 7305. La quantité (x/m) de colorant adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (II . 6)$$

avec :

x/m : quantité de colorant par gramme d'adsorbant (mg g⁻¹) ;

C₀ : concentration initiale du colorant (mg L⁻¹) ;

C_e : concentration résiduelle à l'équilibre (mg L⁻¹) ;

V : volume de la solution (L); m: masse de l'adsorbant (g).

IV.6.2. Influence de 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, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30 et 0,35 g des charbons actifs étudiés pendant un temps et le pH qui a été déterminé préalablement. 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.

IV.6.3. Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur qui permet le contrôle de processus d'adsorption [168, 169]. Beaucoup d'études [170] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de chaque colorant pour une concentration initiale de 200 mg.L⁻¹ et un rapport de 10 g.L⁻¹ de CAG (à base des noyaux d'olive et commercial organosorb 10) pour le bleu de méthylène et le vert de malachite et 10 g.L⁻¹ pour l'orange G en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (0,1 N) et HCl (0,1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées pour chaque colorant.

IV.6.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons étudié les isothermes d'adsorption des trois colorants sur les deux charbons actifs avec les modèles simples de Langmuir et Freundlich.

Dans cette partie, on étudie l'isotherme d'adsorption des trois colorants étudiés sur les deux charbons actifs granulés (à base des noyaux d'olive et organosorb 10). Dans une série de béchers, on introduit successivement une masse optimale (g) de matériau 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 et pH.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation acceptables étant en général supérieur à 0,90.

IV.7. Procédé continu à lit fixe (colonne d'adsorption)

L'objectif principal de cette étude réside dans la modélisation des courbes de percée obtenues lors de l'adsorption du colorant basique sur colonne à lit fixe en fonction de divers paramètres opératoires tels que la concentration initiale, le débit d'alimentation et la hauteur du lit fixe, en appliquant les modèles mathématiques à savoir : le modèle de Bohart et Adams, Thomas, Yoon Nelson et BDST (Bed Depth Service Time). Ces modèles permettent d'exprimer les différents paramètres contrôlant les performances de l'adsorption en régime dynamique.

De l'étude en régime continu des phénomènes d'adsorption du BM, VM et OG par un lit fixe, on obtient la courbe de percée.

IV.7.1. Montage

La colonne utilisée est en verre de longueur 50 cm et 1,2 cm de diamètre interne avec filtre en verre fritté. La colonne sera remplie de CAG et aux deux extrémités se trouve de la laine de verre (pour fixer le CAG et réaliser la distribution uniforme) ; l'ensemble forme un lit fixe de hauteur connue.

Un réservoir situé en bas est rempli de solution coloré de concentration connue de chaque colorant (pour le BM et VM 100, 150, 200 mg.L⁻¹ et pour l'OG 50, 75 et 100 mg.L⁻¹) et raccordé par une pompe à faible débit. La pompe alimente la colonne garni de CAG puis est recueilli dans un réservoir pour ensuite être analysé par spectrophotométrie. La vanne permet le réglage du débit et le débitmètre permet de mesurer ce dernier.

IV.7.2. Mode opératoire

Ce travail consiste à remplir une colonne d'un CAG à travers lequel on laisse percer une solution de BM pour l'adsorption en régime continu puis on suit la variation de la concentration à la sortie de la colonne jusqu'à l'obtention d'une concentration initiale (saturation du CAG). La solution à la sortie de la colonne est récupérée dans un réservoir pour être recyclée ou stockée.

On prélève toutes les demi-heures, un échantillon à la sortie de la colonne dans un tube d'essai puis on l'analyse par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde 665 nm. La saturation est obtenue quand l'évolution de la concentration du bleu de méthylène BM à la sortie de la colonne est très proche de la concentration initiale (C_0). Le tracé de C/C_0 en fonction du temps de prélèvement donne une courbe de percée du BM. La figure IV.4 montre le dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption sur lit fixe.

1 : réservoir

2 : pompe à faible débit

3 : les vannes

4 : débitmètre avec vanne

5 : colonne en verre avec filtre de verre fritté

6 : couche de laine de verre

7 : CAG (lit fixe)

8 : filtre de verre fritté

9 : réservoir de récupération d'éluant

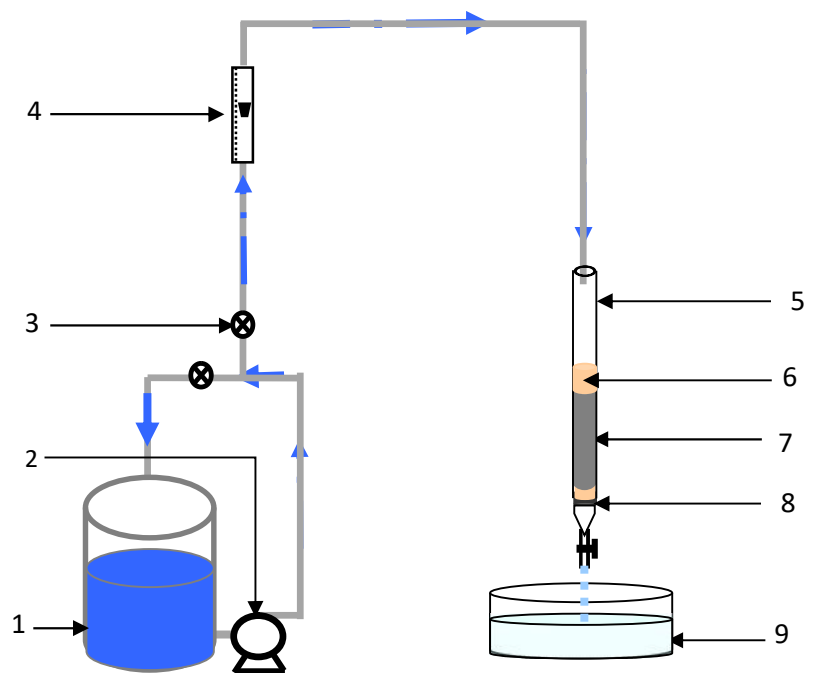


Figure IV.4. Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption des trois colorants sur lit fixe

Chapitre V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Caractérisation physico chimique du matériau

V.1.1. Indice d'iode

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 V.1 et représentés sur la figure V.1.

Tableau V.1 : Détermination de l'indice d'iode des charbons actifs étudiés.

Adsorbant	CAG Noyaux d'olive	CAG Organosorb 10
Indice d'iode (mg.g^{-1})	907,4	998,6
surface spécifique BET ($\text{m}^2. \text{g}^{-1}$)	1031,5	1029,2
Surface accessible au BM ($\text{m}^2. \text{g}^{-1}$)	240,7	271,4
Densité apparente (g.mL^{-1})	0,462	0,483

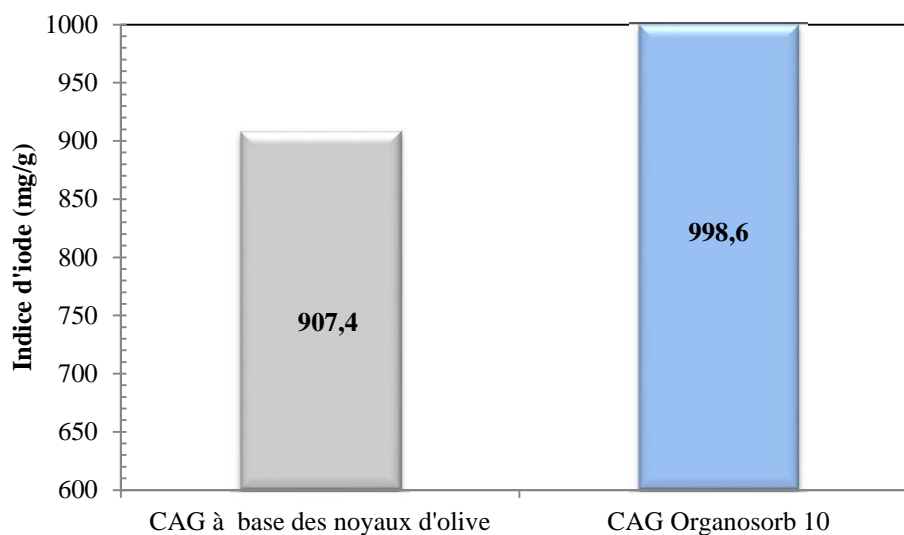


Figure V.1 : L'indice d'iode pour les deux adsorbants étudiés

Les résultats obtenus montrent que l'indice d'iode pour le charbon actif préparé est ($907,4 \text{ mg.g}^{-1}$) est proche celui du charbon actif commercial ($998,6 \text{ mg.g}^{-1}$), tel que montré sur

l'histogramme (V.1) et donc on peut dire que les deux charbons présentent une microporosité développée.

La densité apparente est une caractéristique importante du charbon actif pour le transport, le traitement et la régénération. Cette étude a montré une densité apparente pour le CAG à base des noyaux d'olive de $0,462 \text{ g.mL}^{-1}$ et de $0,483 \text{ g.mL}^{-1}$ pour le CAG organosorb 10 (tableau V.1).

V.1.2. Analyse BET

Les aires des surfaces spécifiques (S_{BET}) des charbons actifs ont été calculées en utilisant l'équation BET (Brunauer-Emmett-Teller).

La figure V.2 montre les isothermes d'adsorption-désorption $\text{N}_2 / 77\text{K}$ à la fois du charbon actif à base des noyaux d'olive et celle du charbon commercial Organosorb 10, avec comme ordonnée le volume adsorbé (V) et abscisse la pression relative (P/P_0). Les isothermes des deux matériaux microporeux sont de type I, qui traduit une adsorption de type monocouche sur la surface des deux supports. Les valeurs des aires de la surface BET pour le charbon actif préparé et celle du charbon actif commercial mentionnées dans le tableau V.1 sont très proches ($S_{\text{BET}} = 1031,5$ et $1029,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

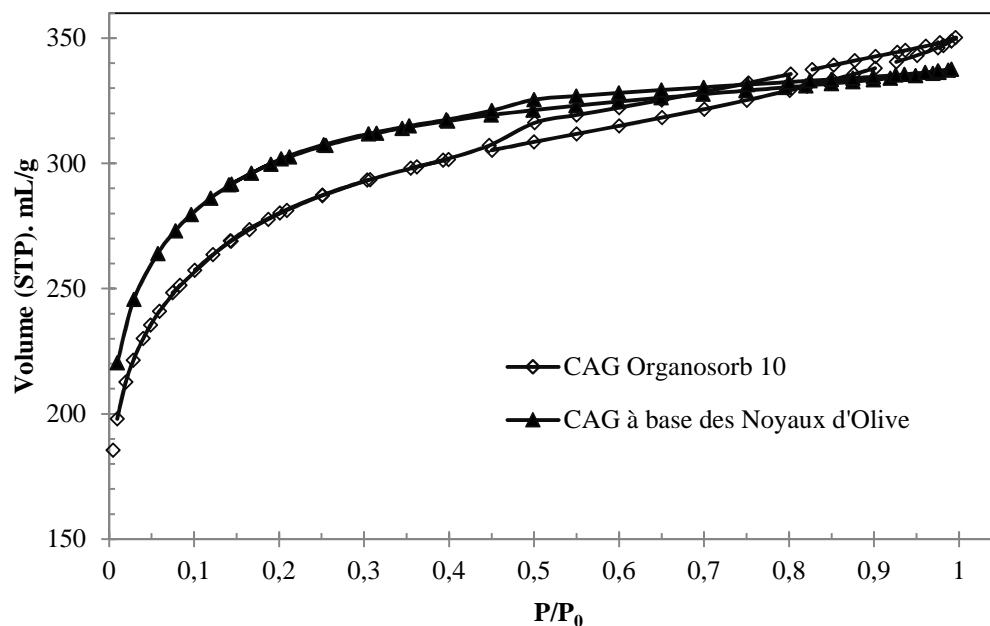


Figure V.2: Isothermes d'adsorption de BET pour les deux charbons actifs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10.

V.1.3. pH de 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.

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 à une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (V.2) et représentés graphiquement sur la figure (V.3).

Tableau V.2 : pH_{PCZ} et pH pour les deux adsorbants

GAC	pH_{PCZ}	pH
Noyaux d'olive	3,5	4,10
Organosorb10	7,8	6,58

Le pH_{PCZ} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les charbons actifs.

Nous avons tracé l'évolution de pH final (après addition du charbon à chaque pH initial ajusté) en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout du charbon correspond au pH_{PCZ} de notre matériau. Les valeurs du pH_{PCZ} pour les deux charbons étudiés sont indiquées dans le tableau V.2. À $pH < pH_{PCZ}$, la surface du charbon a une charge positive, tandis qu'à $pH > pH_{PCZ}$, la surface a une charge négative [172, 173]. Le CAG à base des noyaux d'olive a montré une valeur acide de pH_{PCZ} de 3,5 tandis que le charbon actif Organosorb 10 présentait un pH_{PCZ} beaucoup plus élevé (7,8). Ceci est conforme aux résultats de titrage de Boehm (tableau V.3). Pour le charbon actif à base des noyaux d'olive, il y a présence de plus de groupes de fonctions acides [173] (carboxyliques, lactoniques et phénoliques).

Tableau V.3: Groupements chimiques à la surface de l'adsorbant (méthode de Boehm) pour les deux charbons actifs étudiés.

GAC	Carboxyliques (meq.g ⁻¹)	Lactoniques (meq.g ⁻¹)	Phénoliques (meq.g ⁻¹)
Noyaux d'olive	1,25	1,00	0,25
Organosorb10	0,20	0,70	1,10

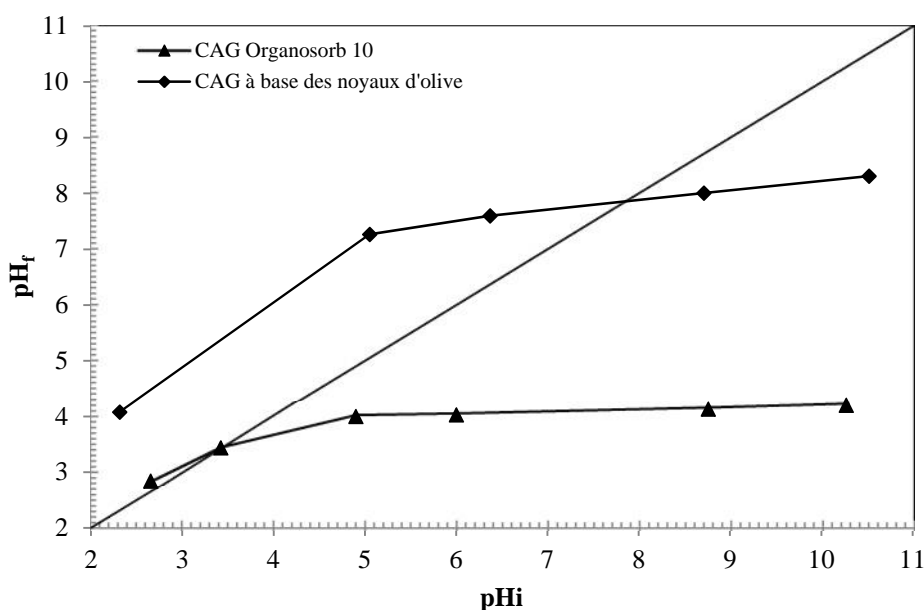


Figure V. 3: Courbe représentant le pH_{PCZ} pour les deux charbons actifs étudiés

V.1.4. Analyse la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'étude de charbon actif par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a pour but de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface pour les deux charbons actifs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier pour les deux charbons activés granulaires sont représentés sur la figure (V.4). Pour les deux CAGs, une bande large autour de 3400 cm^{-1} caractéristique de la vibration à l'élongation des liaisons (O-H) (des carboxyles, des phénols ou des alcools) et de l'eau chimisorbée. Le pic fine et moyen à 2920 cm^{-1} est indicatif de vibrations (C-H) symétriques ou asymétriques [174] des acides aliphatiques. Le pic à 1641 cm^{-1} est dû à la vibration d'élongation du groupement carbonyle (C=O) et la bande à 1439 cm^{-1} indique la présence de l'ion carboxylate (COO^-). Le pic à 1384 cm^{-1} peut être dû à la vibration de flexion asymétrique du groupe ($-\text{CH}_3$), [175] et la bande à 1060 cm^{-1} pourrait être due à la vibration des groupements (C-O) dans les groupes carboxyliques et alcooliques [175]. Pour le CAG commercial, la bande à 2924 cm^{-1} peut indiquer de vibrations (C-H) symétriques ou asymétriques des acides aliphatiques, la bande à 2053 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration d'élongation de ($-\text{C} \equiv \text{C}-$) et une bande faible à 788 cm^{-1} serait due à la vibration du groupement aromatique.

L'analyse des spectres montre la présence de plusieurs groupes fonctionnels tels que des groupes carboxyliques ou phénoliques à la surface des charbons étudiés, ce qui confirme les résultats obtenus par la méthode Boehm.

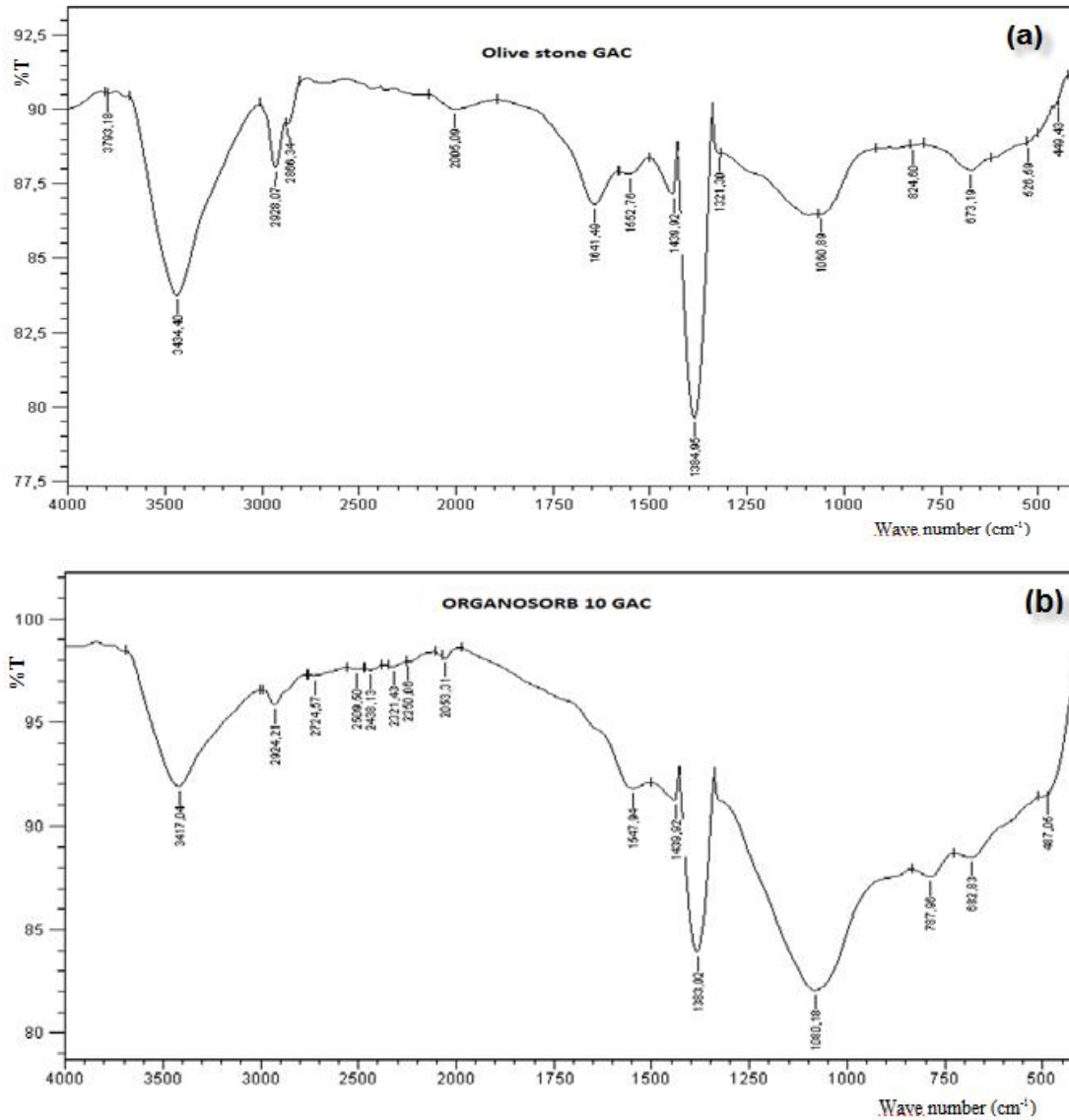


Figure V.4: Spectres Infrarouge du charbon actif à base des noyaux d'olive (a) et Organosorb 10 (b).

V.2. Etalonnage de la solution pour l'analyse spectrophotométrique

Les résultats de l'absorbance avec les représentations graphiques de toutes les substances étudiées sont mentionnés dans l'Annexe.

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du Bleu de Méthylène est : $A = 0,01823 \times C$, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9987$ ce qui

peut être considéré comme un très bon ajustement linéaire. Les concentrations de Bleu de méthylène résiduel sont déterminées par cette équation.

Pour le Vert de Malachite, nous avons pris des solutions étalons à pH initial de concentration bien déterminée. Celles-ci sont, par la suite, analysées à une longueur d'ondes 615 nm. La régression linéaire a donné $A = 0,1553 \times C$, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9977$ ce qui représente aussi un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

En ce qui concerne l'Orange G, nous avons procédé aussi par dilution de la solution mère de concentration 1000 mg.L⁻¹. Les concentrations de l'Orange G sont déterminées à la longueur d'onde 479 nm. La régression linéaire a donné l'équation $A = 0,0326 \times C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9990$. Cette équation est donc utilisée pour remonter aux concentrations inconnues.

V.3. Protocole d'adsorption des colorants

V.3.1. En mode discontinu (mode batch)

L'étude de l'adsorption des colorants (Bleu de Méthylène, Vert de Malachite et Orange G) par deux CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10 a été effectuée aussi en suivant la technique en mode discontinu (batch). L'efficacité d'adsorption de ces colorants a été testée en fonction du temps, du pH, de la concentration initiale.

V.3.1.1. Effet du temps de contact

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées [176].

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 (et/ou de surface). Les figures de V.5 ; V.6 et V.7 montrent les résultats obtenus pour l'adsorption du MB, VM, et OG.

On constate que d'après ces résultats le taux d'élimination du bleu de méthylène par les deux CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10 augmente avec le temps pour les deux

concentrations jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse. Ce pourcentage d'élimination constant montre que l'interaction adsorbant adsorbé a atteint l'équilibre [177]. Désormais, les expériences d'adsorption seront faites pour un temps de contact adsorbant adsorbé de 4 heures, un temps supposé suffisant pour ce système d'adsorption du Bleu de Méthylène par les deux CAGs.

La figure V.6 montre que le pourcentage d'élimination du Vert de Malachite par les deux adsorbants préparé au laboratoire et commercial augmente avec le temps de contact jusqu'à un palier de saturation correspondant à 6 heures. Toutes les expériences d'adsorption seront faites pour un temps de contact adsorbant adsorbé de 6 heures, temps supposé suffisant pour ce système.

Le pourcentage d'élimination de l'Orange G augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante (10 heures), caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse. Ces expériences de la cinétique d'adsorption ont indiqué que cette période est suffisante pour atteindre l'équilibre [178]. Le temps de 10 heures, a été supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations.

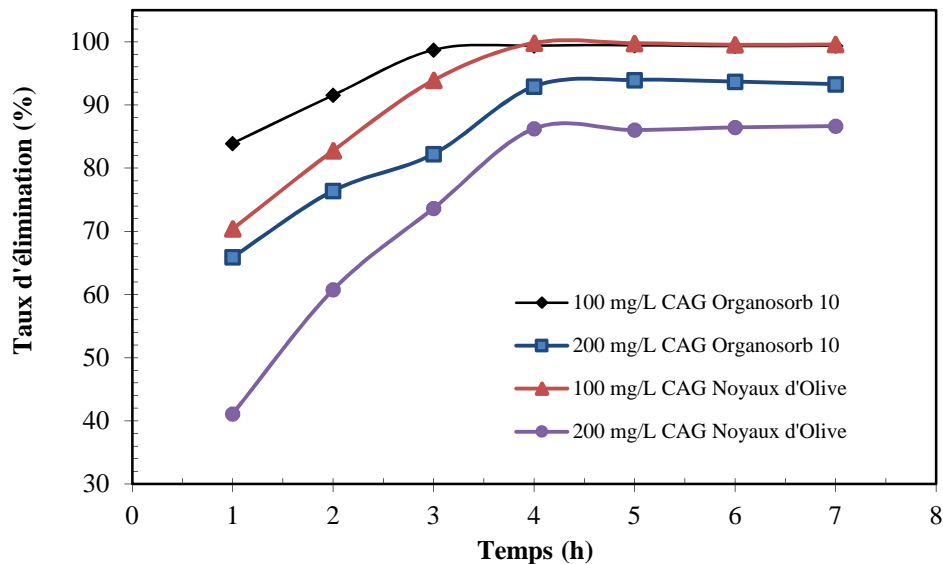


Figure V.5 : Taux d'élimination en fonction du temps de contact pour l'adsorption du Bleu de Méthylène de malachite par CAG à base du noyau d'olive ($C_0 = 150$ et 200 mg.L^{-1}).

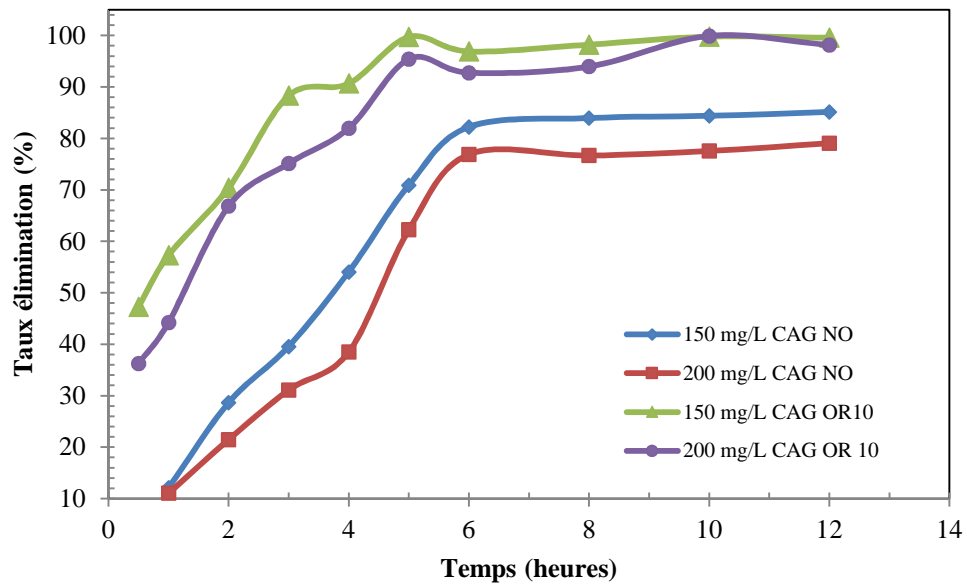


Figure V.6 : Taux d'élimination en fonction du temps de contact pour l'adsorption du Vert de Malachite par CAG à base du noyau d'olive ($C_0 = 150$ et 200 mg.L^{-1}).

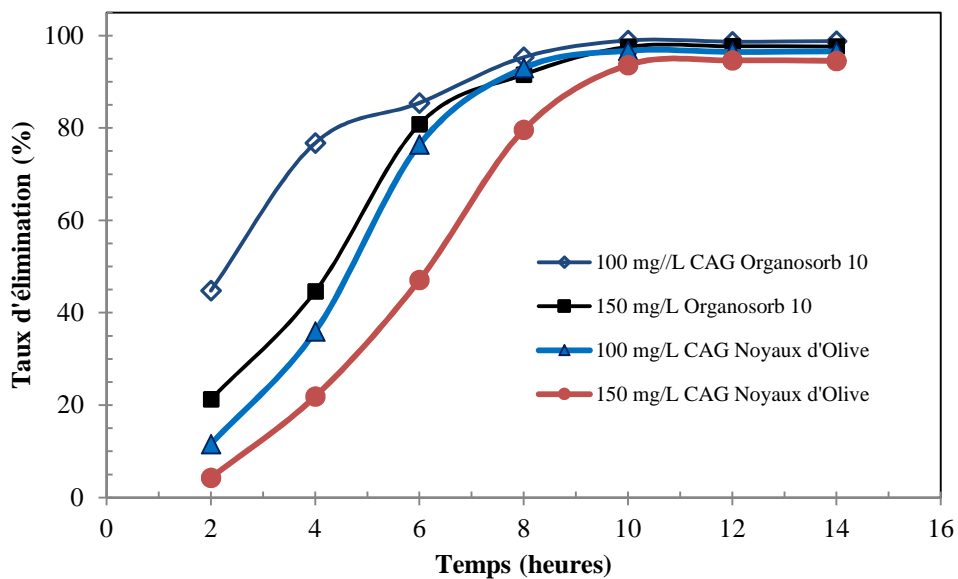


Figure V.7 : Taux d'élimination en fonction du temps de contact pour l'adsorption de l'Orange G par CAG à base du noyau d'olive et CAG Organosorb 10.

On constate que d'après le tableau (V.5) les taux d'élimination du Bleu de Méthylène (BM), Vert de Malachite (VM) et l'Orange G (OG) par les deux CAGs à base des Noyaux d'Olive et Organosorb10 augmente avec le temps pour les deux concentrations choisies jusqu'à

l'obtention d'un palier de saturation au bout de 4 heures, 6 heures et 10 heures pour le BM, VM et OG respectivement.

Ce tableau montre que le temps d'équilibre est atteint assez rapidement, pour l'adsorption du Bleu de Méthylène et du Vert de Malachite, mais pour l'Orange G l'opération est nettement plus lente pour atteindre l'équilibre adsorbant-adsorbé.

Tableau V.5 : Détermination du temps d'équilibre pour l'adsorption des colorants par les différents adsorbants étudiés

CAG	Le temps d'équilibre (heurs)		
	MB	VM	OG
Noyaux d'olive	4	6	10
Organosorb 10	4	6	10

V.3.1.2. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption

L'adsorption des trois colorants (BM, VM et OG) sur les deux CAGs étudiés avec des doses comprises entre 4 et 16 g.L⁻¹ a été étudiée dans les mêmes conditions (température ambiante, et vitesse d'agitation).

Les figures (V.8, V.9 et V.10) nous donnent les quantités du BM, VM et OG adsorbées à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant à base des noyaux d'olive et Organosorb 10. Ces figures montrent que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination du BM, VM et OG augmente lorsque la masse pour chaque adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption [179] ayant pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

Tableau V.6 : Détermination de la dose pour l'adsorption des colorants par les différents adsorbants étudiés

CAG	La dose (g.L ⁻¹)		
	MB	VM	OG
Noyaux d'olive	10	8	8
Organosorb 10	10	8	8

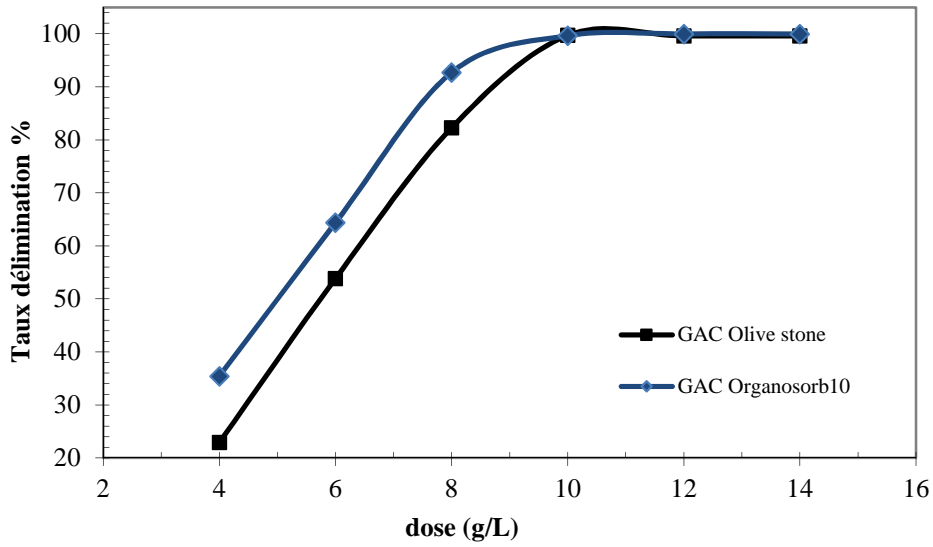


Figure V.8: Effet de la dose sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par CAG à base du noyau d'olive et CAG Organosorb 10.

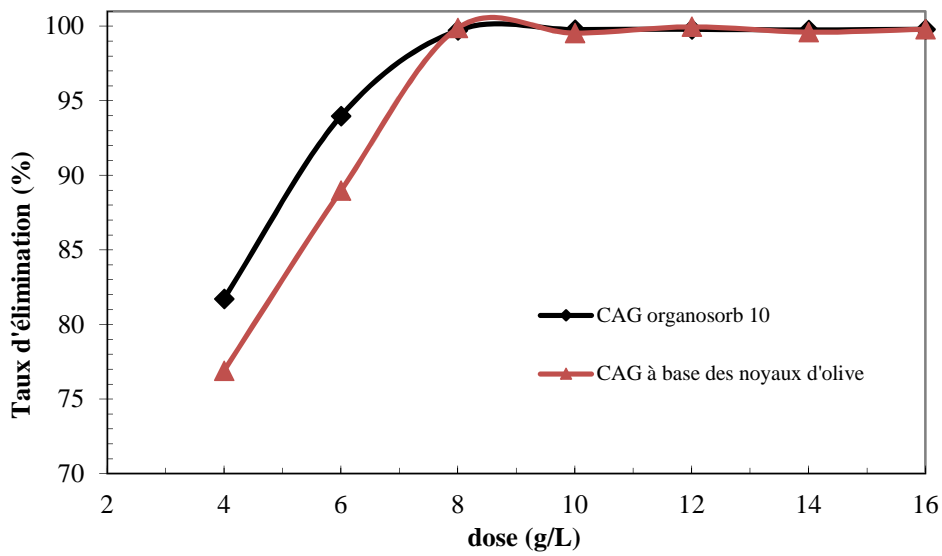


Figure 9: Effet de la dose sur l'adsorption du vert de Malachite par CAG à base du noyau d'olive et CAG Organosorb 10.

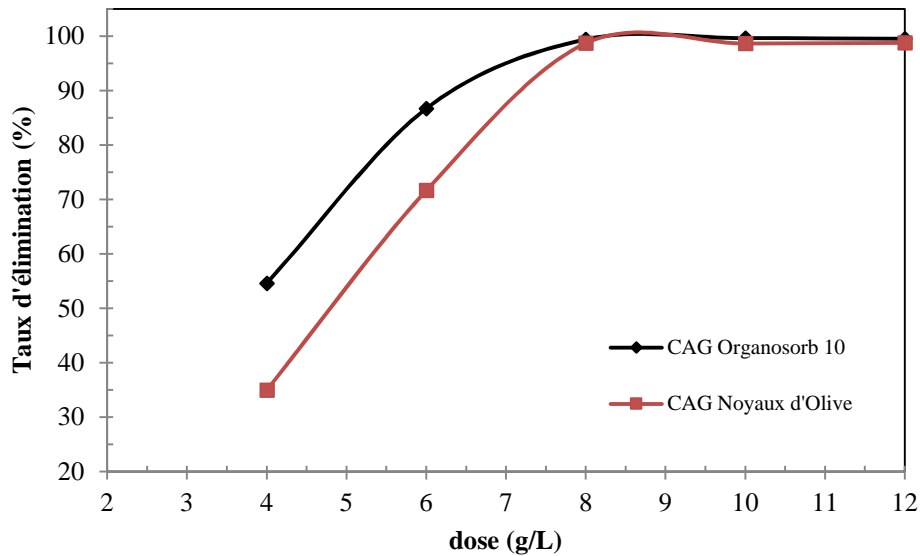


Figure 10: Effet de la dose sur l'adsorption de l'Orange G par CAG à base du noyau d'olive et CAG Organosorb 10.

Les résultats détaillés sont regroupés dans le tableau V.6. Nous remarquons que l'adsorption de Vert de Malachite et l'Orange G requiert une dose d'adsorbant de 8 g.L^{-1} et pour le bleu de Méthylène une dose de 10 g.L^{-1} sur les deux CAGs. Par conséquent, ces doses ont été utilisées pour tous les processus d'adsorption correspondants.

V.3.1.3. Effet de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [180], il a un effet sur la quantité adsorbée.

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 [181, 182].

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. 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 [183]. Cependant, la charge de surface des deux types de charbon peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption [184-186].

) Bleu de Méthylène

Afin d'avoir plus de renseignements sur l'influence de ce paramètre, nous avons étudié cinq valeurs de pH pour l'adsorption du bleu de méthylène sur CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10.

A partir de la figure V.11 on observe une légère augmentation de la quantité adsorbée du BM lorsque le pH de la solution augmente pour les deux charbons actifs à base des noyaux d'olive et organosorb 10. Le taux d'élimination du bleu de méthylène par les deux CAGs atteint son maximum à un pH de 6,65 (99,95 %) mais on peut travailler avec le pH initial puisque le taux d'élimination est supérieur à (99 %) pour tous les pH. Le pH initial a été choisi par ce qu'il représente un pH où l'élimination du bleu de méthylène est satisfaisante pour les deux CAGs étudiés.

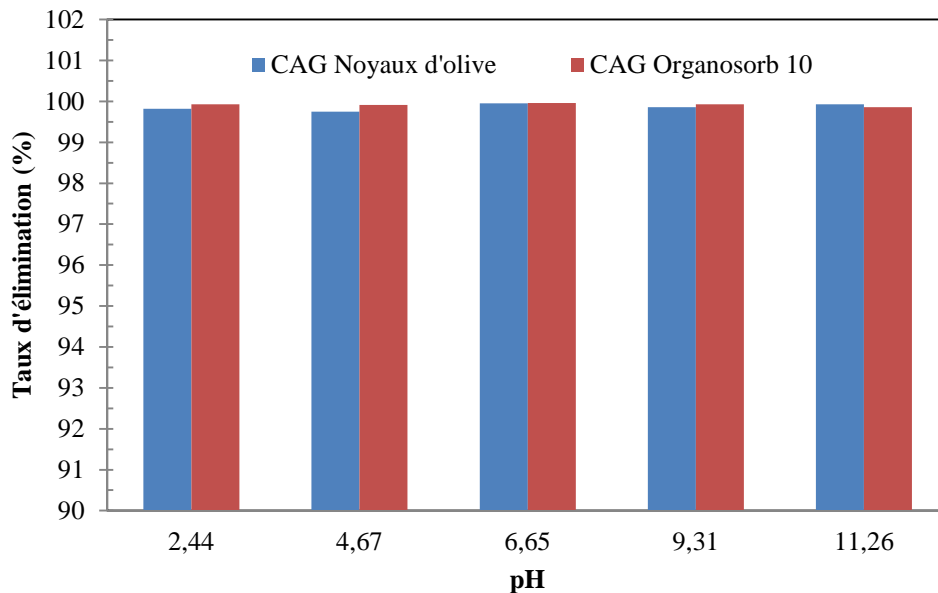


Figure V.11: Effet du pH de la solution sur la fixation du Bleu de Méthylène par les charbons actifs granulés à base du noyau d'olive et commercial Organosorb 10.

) Vert de Malachite

D'après la figure V.12, on constate que le taux d'élimination du Vert de Malachite est le plus élevé pour un pH de 5,5 et 9 pour le CAG à base des noyaux d'Olive et CAG Organosorb10 respectivement; c'est à ce pH que va être établie l'isotherme d'adsorption du Vert de Malachite par les deux CAGs. L'évolution de la quantité adsorbée dans le domaine des pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est supérieur au pH_{PCZ} pour les deux CAGs, la

surface de charbon actif est chargée négativement et les molécules des colorants cationiques (VM) en solution sont chargées positivement [187]. L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes des charbons actifs et des colorants. Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente car la surface de charbon devient plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique.

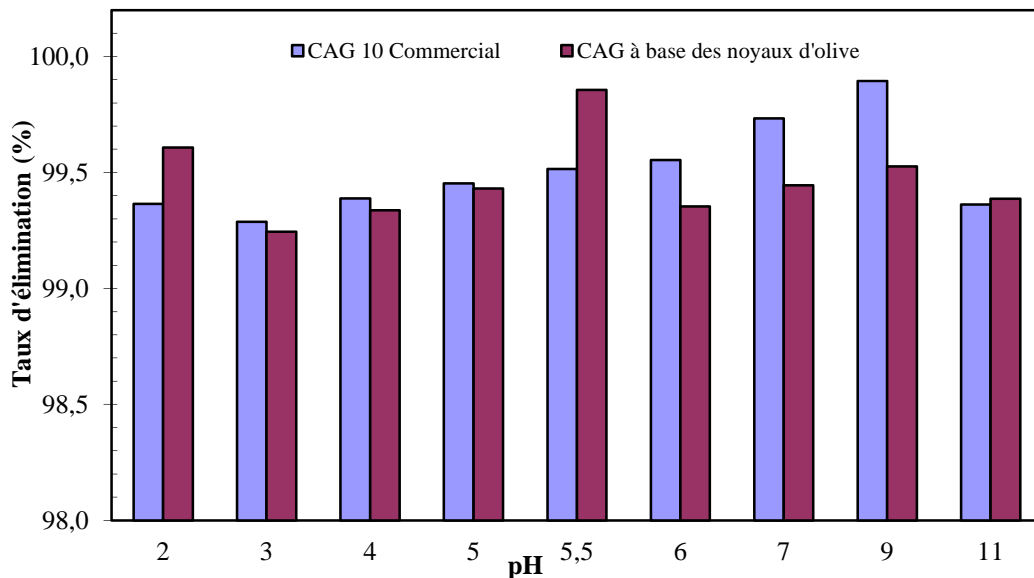


Figure V.12: Effet de pH de la solution sur la fixation du Vert de Malachite par CAG à base du noyau d'olive et CAG Organosorb 10.

J Orange G

Nous avons étudié plusieurs valeurs de pH pour l'adsorption de l'Orange G, à des concentrations initiales de 300 mg.L^{-1} pour les deux CAGs étudiés. Les résultats d'adsorption sont résumés dans le tableau (V.7) et représentés graphiquement par la figure (V.12). On peut observer sur cette figure que le meilleur taux d'élimination est obtenu à $\text{pH} = 3$ pour les CAG à base des noyaux d'Olive et $\text{pH} = 5$ pour CAG Organosorb 10.

On pourrait expliquer ce phénomène par le fait qu'à une forte valeur acide du pH, une attraction électrostatique importante existe entre la surface de l'adsorbant chargé positivement et le colorant acide anionique. Quand le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et ceux chargés positivement diminuent. Aussi, l'adsorption du colorant acide à des pH alcalin est due à la présence d'un excès d'ions

hydroxyles, qui sont en compétition avec les anions du colorant acide pour les sites d'adsorption [188, 189] comme c'est le cas avec les deux CAGs.

L'adsorption des cations est favorisée à $pH > p_{H_{PCZ}}$; l'adsorption des anions est favorisée à $pH < p_{H_{PCZ}}$. Dans ces conditions l'adsorption du colorant anionique est soutenue par un environnement acide [190].

Le tableau V.7 regroupe les résultats de l'effet du pH trouvés pour les trois colorants étudiés par les deux CAGs.

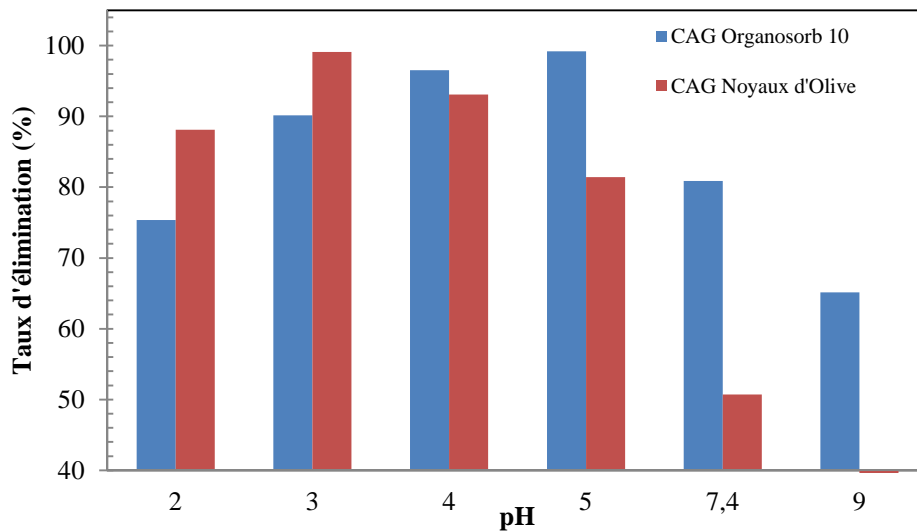


Figure V.13: Effet de pH de la solution sur la fixation de l'Orange G par CAG à base du Noyau d'Olive et CAG Organosorb 10.

Tableau V.7 : Détermination du pH pour l'adsorption des colorants par les différents adsorbants étudiés

CAG	pH		
	MB	VM	OG
Noyaux d'olive	6,5	5,5	3
Organosorb 10	6,5	9	5

V.3.1.4. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [191]. En général, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur

l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [192]. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

V.3.1.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

) Bleu de méthylène

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du Bleu de Méthylène sur la quantité adsorbée (mg.g^{-1}) par les deux CAGs, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales ($300 - 1700 \text{ mg.L}^{-1}$). Les isothermes d'adsorption mesurées à température ambiante sont représentées sur la Figure V.13. Les isothermes d'adsorption de CAG à base des noyaux d'olive et CAG Organosorb 10 montrent une forme (*L*) selon la classification de Giles, indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption. Le meilleur modèle applicable que nous avons choisis est évalué par le coefficient de corrélation R^2 ($0 < R^2 < 1$).

Les modèles linéaires de Langmuir et Freundlich sont représentés sur les Figures V.14 et V.15 et les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées à partir de modélisation linéaire et non linéaire des modèles utilisés sont donnés dans le Tableau V.8.

Les coefficients de détermination pour les droites obtenues de R^2 sont supérieurs à 0,99 pour le modèle de Langmuir mais pour le modèle de Freundlich le coefficient de détermination est inférieur à 0,90 donc l'adsorption du bleu de méthylène est mieux décrite par le modèle de Langmuir que le modèle de Freundlich. Selon le modèle de Langmuir, la capacité d'adsorption est reliée à la pente de la droite. La capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur le CAG issu des noyaux d'olive et le CAG Organosorb 10 est de 107,4 et 121,2 mg.g^{-1} , respectivement, la capacité d'adsorption pour le CAG issu des noyaux d'olive est légèrement inférieure à celle du CAG Organosorb.

Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et que l'adsorption du Bleu de Méthylène sur nos CAGs est mono moléculaire [193].

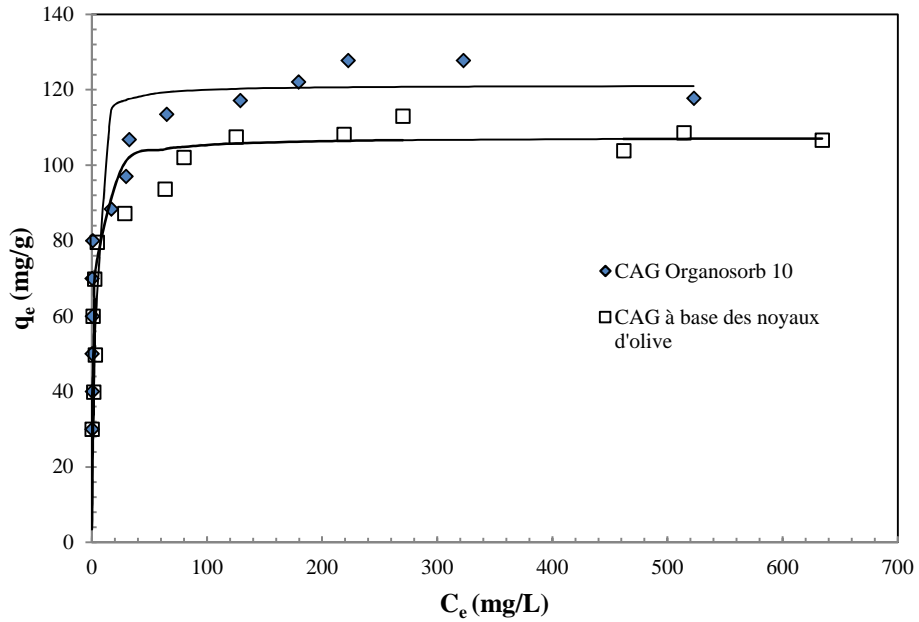


Figure V.14: Isothermes de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur les deux CAGs étudiés

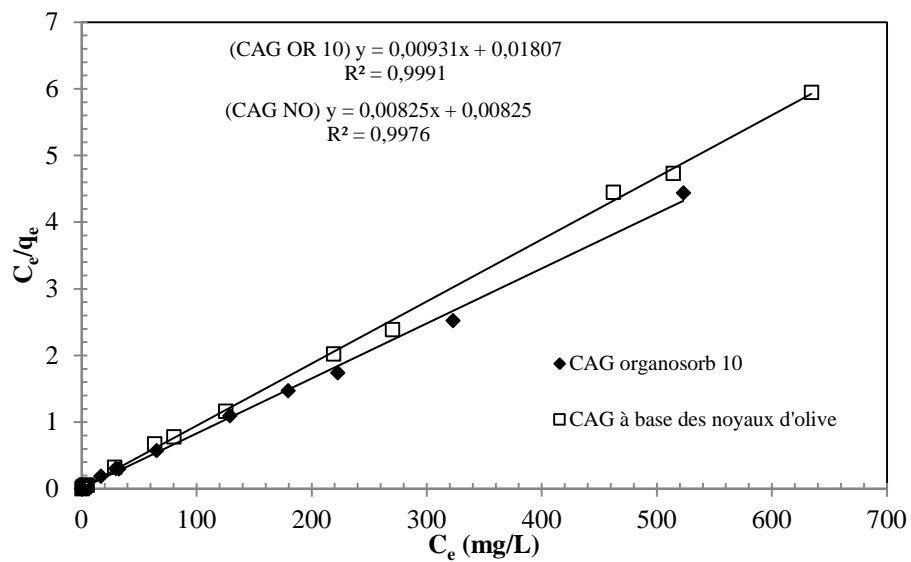


Figure V.15: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du bleu de méthylène sur les deux CAGs étudiés

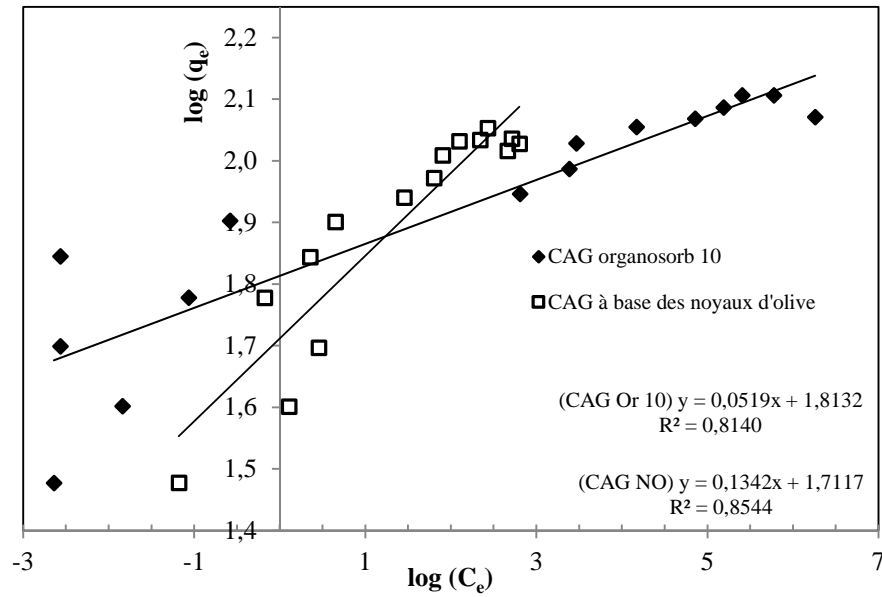


Figure V.16: Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du bleu de méthylène sur les deux CAGs étudiés

Tableau V.8 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux CAGs étudiés

Paramètre	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	b (mg.g ⁻¹)	K _L	R ²	1/n	K _F	R ²
CAG noyaux d'olive	107,4	0,5152	0,9991	0,1342	51,49	0,8544
CAG organosorb10	121,2	1,0000	0,9976	0,0519	65,04	0,8140

) Vert de Malachite

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 0,2 g de CAG à base des Noyaux d'Olive et CAG Organosorb 10 qui est mis en contact avec 25 ml de la solution du Vert de Malachite de concentration initiale variant entre 300 à 1400 mg.L⁻¹. L'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé préalablement, puis le filtrat est analysé à λ = 615nm et la quantité q_e (mg.g⁻¹) calculée.

Les isothermes d'adsorption sont évaluées par les tracés graphiques de la relation q_e en fonction de C_e. Les courbes obtenues sont illustrées sur la figure V.16.

La figure V.16 nous montre que la capacité d'adsorption du Vert de Malachite sur les deux CAGs augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale du VM.

L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche.

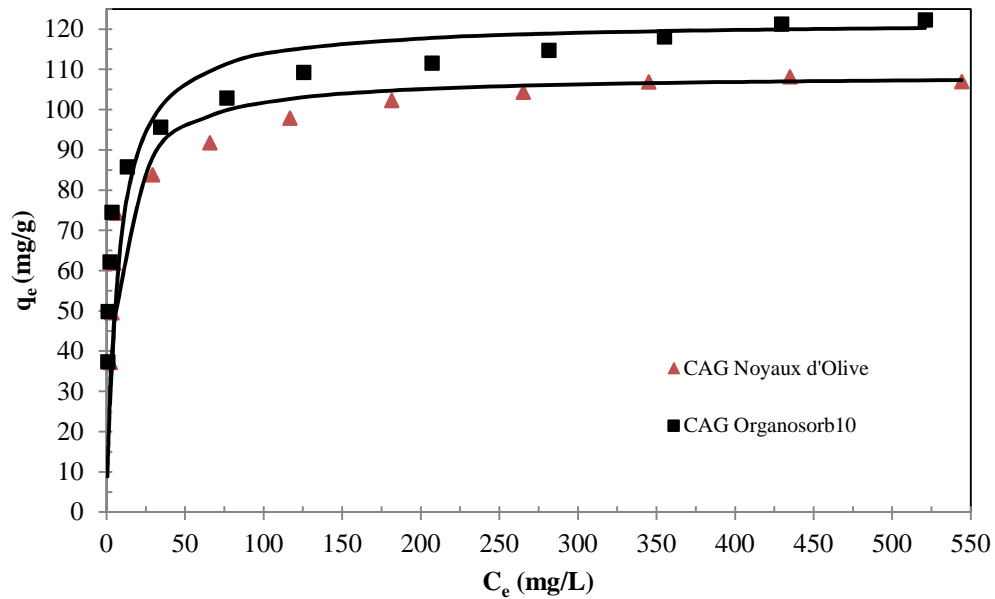


Figure V.17: Isothermes de l'adsorption du vert de Malachite sur les deux CAGs étudiés

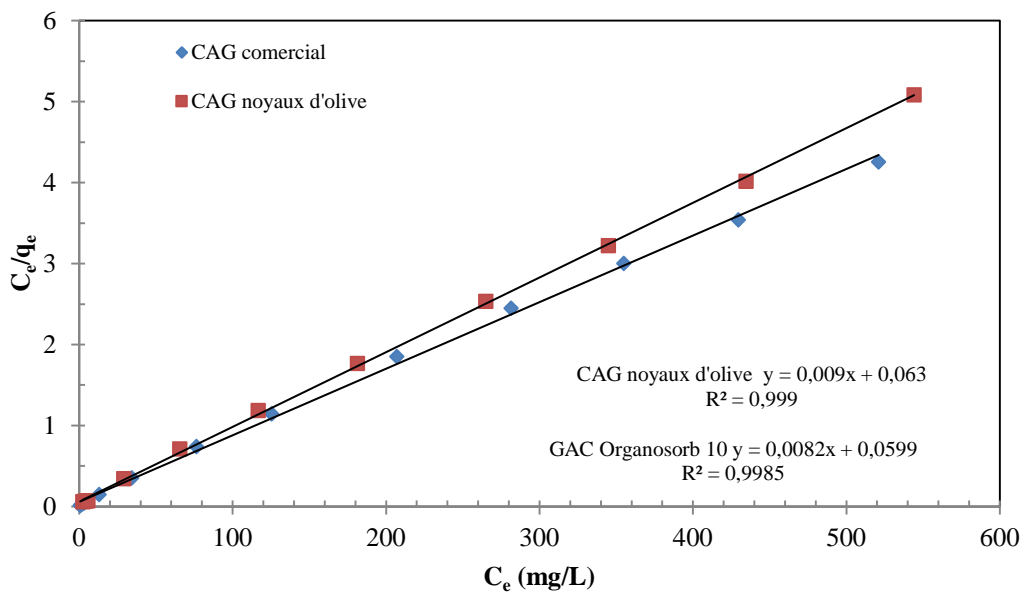


Figure V.18: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du vert de Malachite sur les deux CAGs étudiés

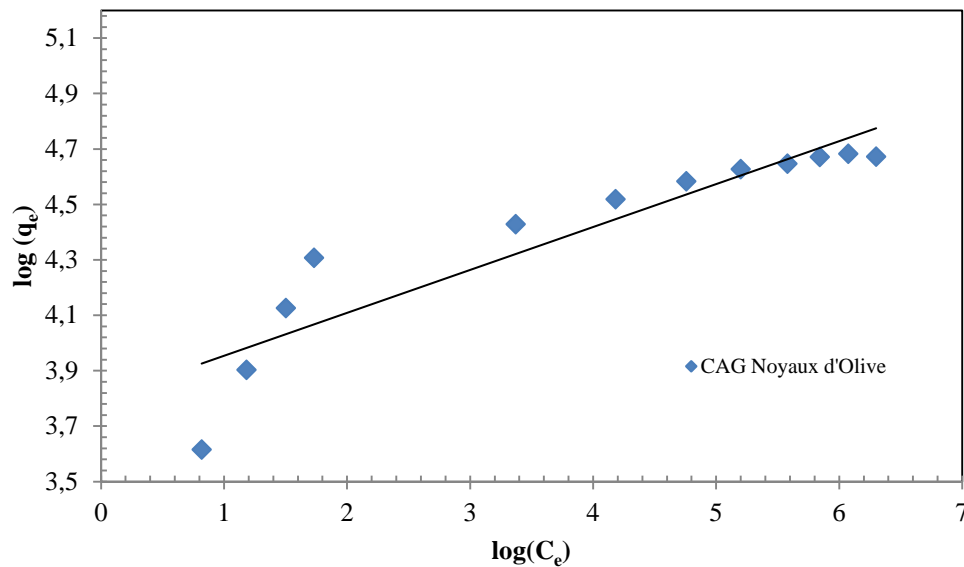


Figure V.19: Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du vert de Malachite sur les deux CAGs étudiés

Les données de fixations du colorant sur les deux CAGs sont traitées selon les équations linéaires de Langmuir et Freundlich. Le but de cette linéarisation est de pouvoir vérifier le modèle selon lequel se fait l'adsorption et d'en déduire les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

Les droites sont obtenues en traçant (C_e/q_e) en fonction de C_e . On constate que le coefficient de détermination R^2 du modèle de Langmuir est très proche de 1 ($R^2 = 0,9985$) pour les CAGs.

La représentation graphique de $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ est une droite de coefficient de détermination ($R^2=0,8751$), la pente de la droite ($1/n$) et d'ordonnée à l'origine $\log(K_F)$. (Figure V.18).

Les valeurs numériques de K_F et de n calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont présentées dans le tableau V.9.

D'après les résultats obtenus des deux modèles, on remarque que l'isotherme de Langmuir décrit mieux le phénomène d'adsorption du VM sur les deux CAGs par rapport à l'isotherme de Freundlich.

Tableau V.9 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Vert de Malachite sur les deux CAGs étudiés

Paramètre	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	b (mg.g ⁻¹)	K _L	R ²	n	K _F	R ²
CAG Noyaux d'Olive	108,69	0,145	0,9996	6,46	44,66	0,8477
CAG Organosorb 10	121,95	0,137	0,9985	6,46	44,65	0,8751

) Orange G

Pour faire l'étude des isothermes qui est une étape très importante dans la détermination du type d'adsorption et de la capacité d'adsorption maximale de nos adsorbants, nous avons varié la concentration de l'Orange G de 300 à 1500 mg.L⁻¹. La courbe d'isotherme des deux adsorbants est représentée sur la figure V.19.

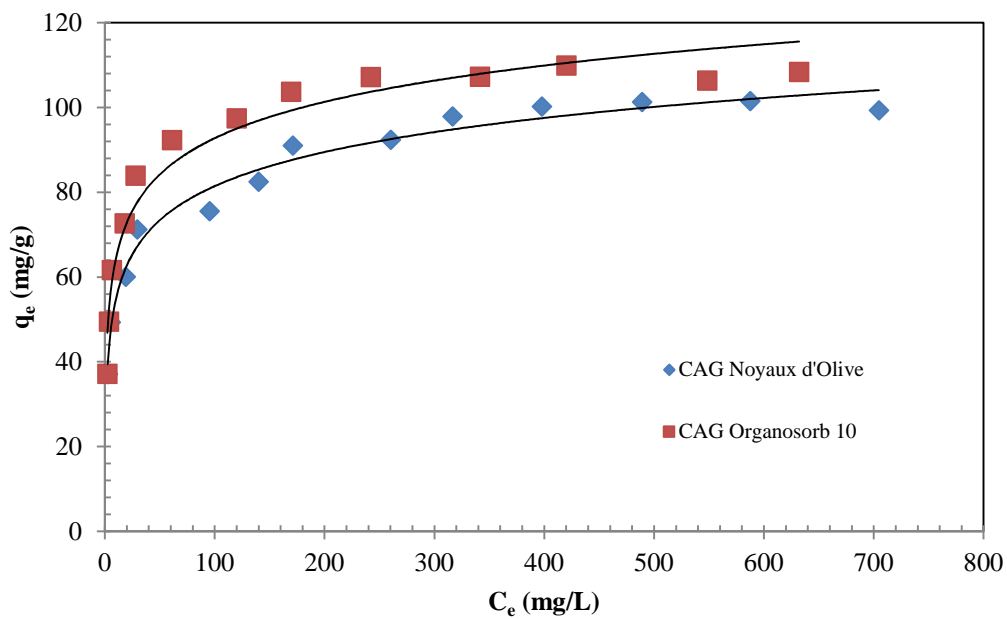


Figure V.20: Isothermes de l'adsorption de l'Orange G sur les deux CAGs étudiés

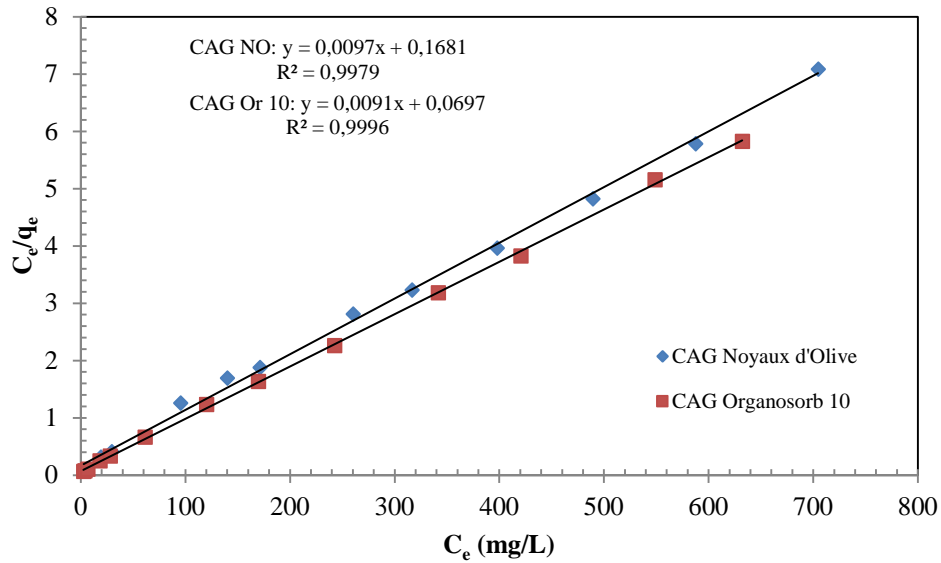


Figure V.21: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de l'Orange G sur les deux CAGs étudiés

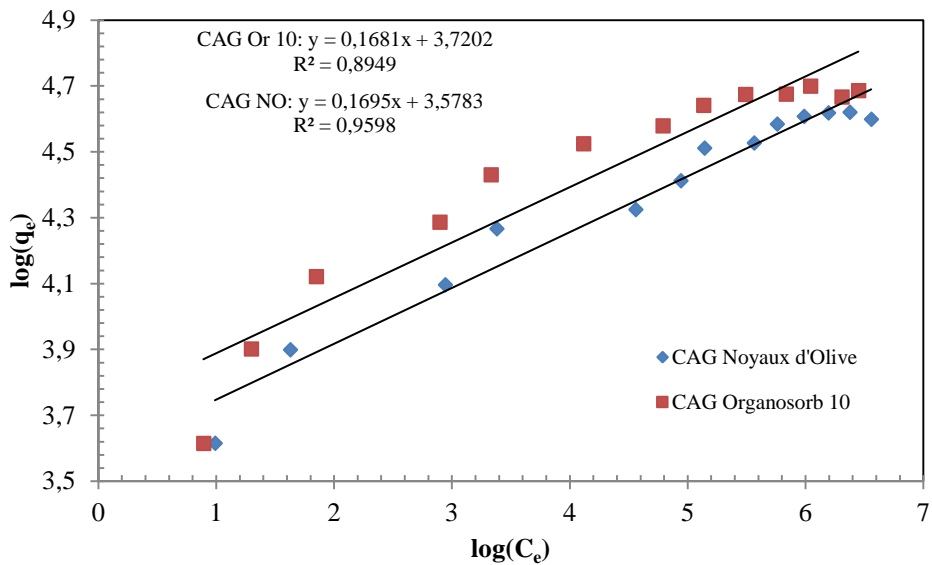


Figure V.22: Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de l'Orange G sur les deux CAGs étudiés

Les valeurs des constantes des deux modèles sont rassemblées dans le tableau V.10. Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle linéaire de Langmuir puisque c'est le modèle le plus crédible qui décrit mieux que le modèle de Freundlich nos résultats expérimentaux, avec des capacités maximales de 103 et 109,9 mg.g^{-1} et R^2

supérieurs à 0,99 respectivement pour CAG à base des noyaux d'olive et CAG Organosorb 10 (figure V.20 et V.21).

Tableau V.10 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de l'Orange G sur les deux CAGs étudiés

Paramètres	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	b (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R ²	n	K _F	R ²
CAG noyaux d'olive	103,09	0,0577	0,9979	5,900	35,810	0,9598
CAG organosorb10	109,89	0,1306	0,9996	5,949	41,276	0,8949

V.3.2. En mode continu (lit fixe)

De l'étude en régime continu des phénomènes d'adsorption du BM, VM et OG par un lit fixe, on obtient la courbe de percée.

L'amélioration de la performance d'une colonne d'adsorption sur lit fixe de charbon actif granulé exige de pouvoir prédire la courbe de percée du filtre en fonction des divers paramètres du système. Cette courbe traduit le profil de concentration du polluant à éliminer en sortie de colonne en fonction du temps.

Dans cette partie du travail, nous nous intéressons aux critères de conception dans les systèmes à lit fixe, en l'occurrence, le temps de fonctionnement d'un matériau adsorbant pour éliminer un polluant d'une solution donnée avant que la régénération ne soit nécessaire. Cette période est appelée temps de service d'une colonne.

Avant d'appliquer le modèle de description que nous verrons plus loin, il est utile d'étudier l'effet de certains paramètres sur l'adsorption en mode dynamique sur les courbes de percée. Ces paramètres sont l'effet de la hauteur, l'effet du débit d'alimentation (vitesse d'écoulement) et l'effet de la concentration initiale du soluté.

V.3.2.1. Effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée

L'effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée est étudié en laissant passer un colorant choisi de concentration initiale constante s'écouler avec un débit faible constant en variant la hauteur du lit. On mesure la concentration C_t avec le temps à la sortie de la colonne, lorsque $C_t = C_0$, on arrête le système. La courbe de percée est obtenue en traçant $(C_t/C_0) = f(t)$.

J) Bleu de Méthylène

On trace les courbes de percée C/C_0 en fonction du temps pour le CAG à base des noyaux d'olive et CAG organosorb10 avec trois hauteurs différentes (2 ; 3 et 4 cm), avec une concentration initiale du BM $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ et un débit d'écoulement de 3 mL.min^{-1} . Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux (V.37 et V.42) (voir l'annexe) et présentés sur les figures (V.23 et V.24) pour les hauteurs de lit choisies. Cette partie présente les résultats expérimentaux concernant les CAGs en système dynamique. D'après les résultats sur la colonne garnie de CAG, nous avons remarqué que l'adsorption en dynamique est peu influencée par la hauteur du lit.

L'allure des courbes de percée se présente comme suit : La première partie caractérise la rétention où l'efficacité est maximale, donc la concentration à la sortie de la colonne en soluté est nulle. La deuxième partie qui caractérise l'instant où le soluté commence à apparaître dans les effluents, c'est la fuite du soluté dans la phase aqueuse; dans cet intervalle la concentration du soluté est mesurable mais elle est inférieure à C_0 . La troisième partie de la courbe est caractéristique de la saturation du lit adsorbant, dans ce cas $C_t = C_0$. De ces courbes de percée, on remarque que les allures sont toutes sous forme de « S ».

Pour une même concentration et débit d'alimentation utilisée, l'augmentation de la longueur du lit engendre à une augmentation de la quantité adsorbée du BM. Le temps de percée varie approximativement entre 35 à 285 min et 45 à 315 min parce que la longueur du lit augmente de 2 à 4 cm pour le CAG à base des noyaux d'olive et CAG Organosorb 10 respectivement. De même, le temps nécessaire pour atteindre la saturation de la colonne augmente à mesure que la hauteur du lit augmente. Pour les deux CAGs issu des noyaux d'olive et Organosorb10, la variation de la hauteur est proportionnelle au temps de percée, plus on augmente la hauteur plus le temps de percée est meilleur. En augmentant la hauteur du lit, la hauteur de la ZTM augmente, c'est-à-dire que la vitesse d'échange soluté / solide diminue.

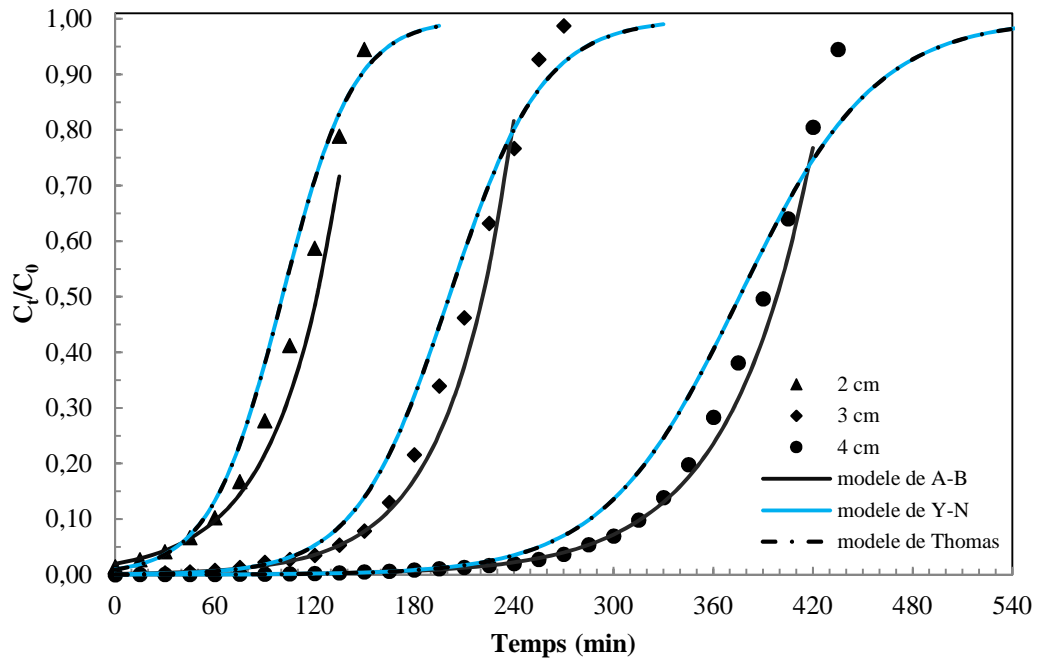


Figure V.23 : Courbe de percée pour le BM sur le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ et $F = 3 \text{ mL.min}^{-1}$

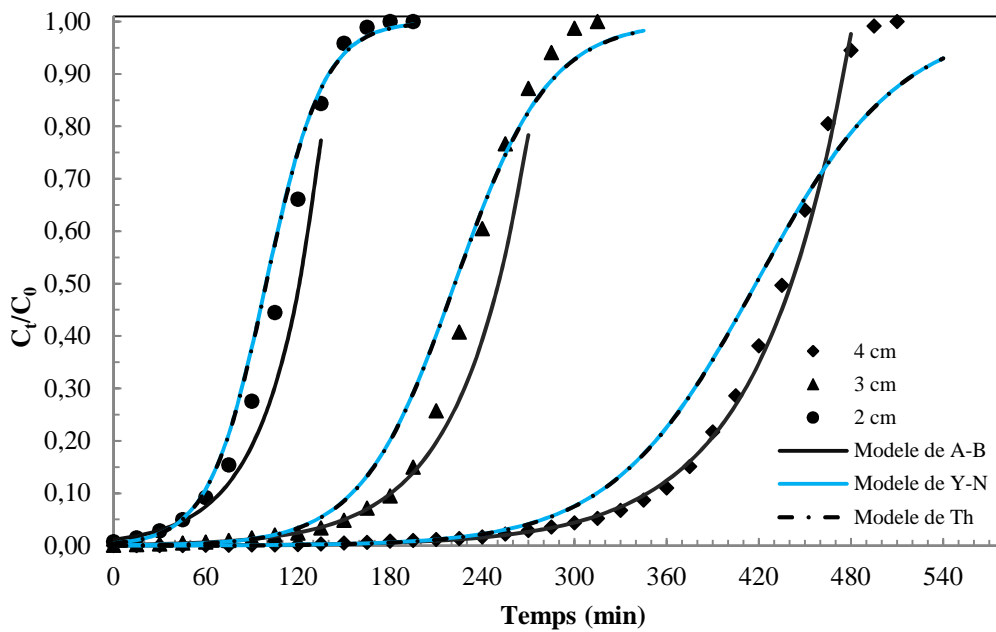


Figure V.24 : Courbe de percée pour le BM sur le CAG Organosorb 10 avec $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ et $F = 3 \text{ mL.min}^{-1}$

) Vert de Malachite

L'adsorption a été réalisée avec un débit d'alimentation et une concentration à l'entrée de la colonne constante, respectivement de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et de $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. L'évolution de la concentration en sortie du réacteur en fonction du temps pour chaque hauteur (5 à 7 cm) est illustrée dans les figures (V.25 et V.26).

En comparant les courbes de percée obtenues, nous observons que l'augmentation de la durée de fonctionnement du lit fixe avec l'augmentation de la hauteur du lit. Pour chaque hauteur de lit, le temps de saturation augmente avec la hauteur du lit, ceci traduisant le fait d'une plus grande quantité d'adsorbant dans la colonne. L'augmentation de la hauteur du lit, donne une augmentation du temps de percée et de la capacité d'adsorption du VM. Plus la quantité pour le deux CAGs est importante, plus le temps de percée devient supérieur et plus la capacité de rétention augmente. Ce qui indique, que l'augmentation de la quantité du CAG améliore le nombre de sites actifs.

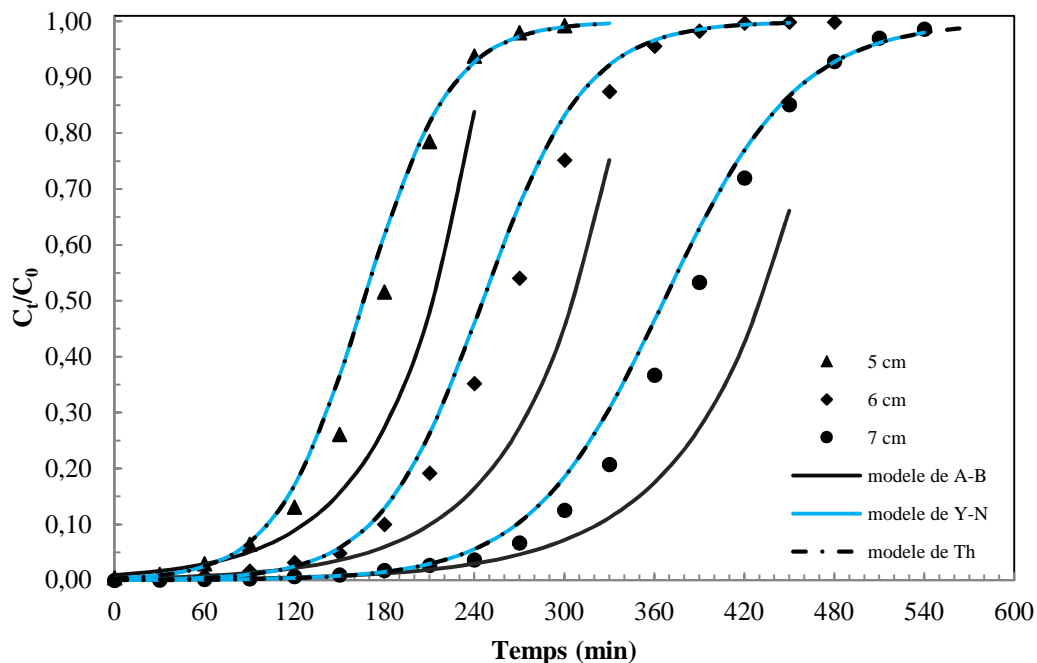


Figure V.25 : Courbe de percée pour le VM sur le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $F = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

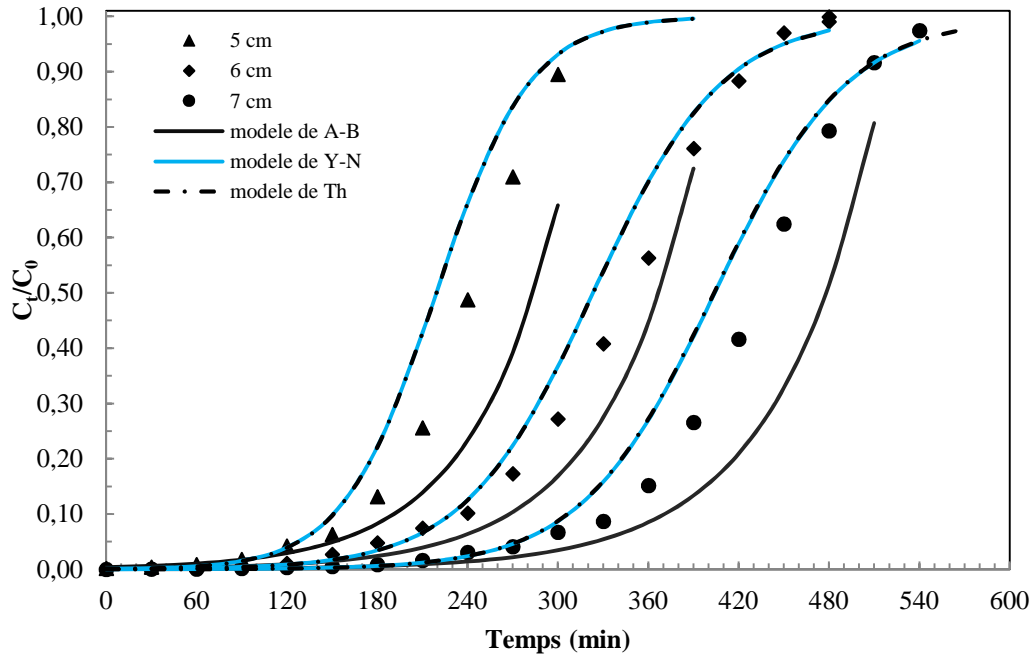


Figure V.26 : Courbe de percée pour le VM sur le CAG Organosorb 10 avec $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$ et $F = 3 \text{ mL.min}^{-1}$

) Orange G

La colonne est remplie avec le CAG à différentes hauteurs : 3 ; 4 et 5 cm. Une solution de l'orange G de concentration 50 ppm est alimentée dans la colonne avec un débit constant de 6 mL.min^{-1} . Les courbes de percée obtenues, à différentes hauteurs de lits de CAC et pour même débit sont présentées sur les figures (V.27 et V.28). Elles indiquent l'évolution de la concentration du soluté à la sortie de la colonne sur C_0 en fonction du temps. En annexe sont portés les résultats utilisés pour tracer ces courbes (tableaux V.58 et V.63). On remarque que les conditions opératoires ont une influence sur la capacité d'adsorption d'OG. En effet, le temps de rétention augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit de charbon actif. Le temps de saturation pour les deux CACs augmente lui aussi avec l'augmentation de la hauteur du lit de charbon. Ce qui aboutit à la même observation que précédemment, i.e., l'augmentation de la quantité du CAG améliore le nombre de sites actifs.

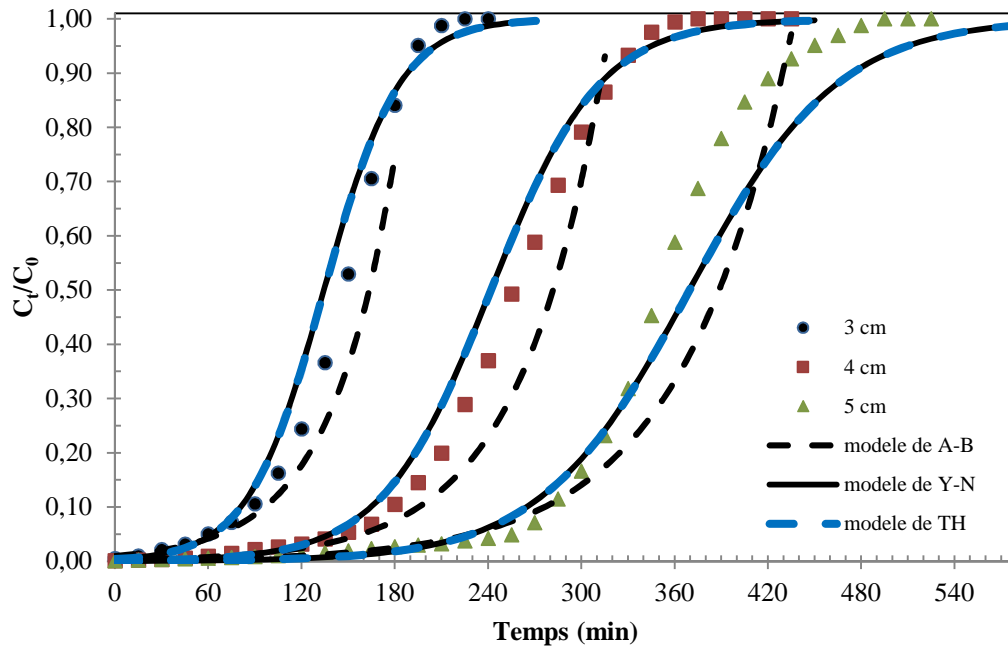


Figure V.27 : Courbe de percée pour l’OG sur le CAG à base des noyaux d’olive avec $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ et $F = 6 \text{ mL.min}^{-1}$

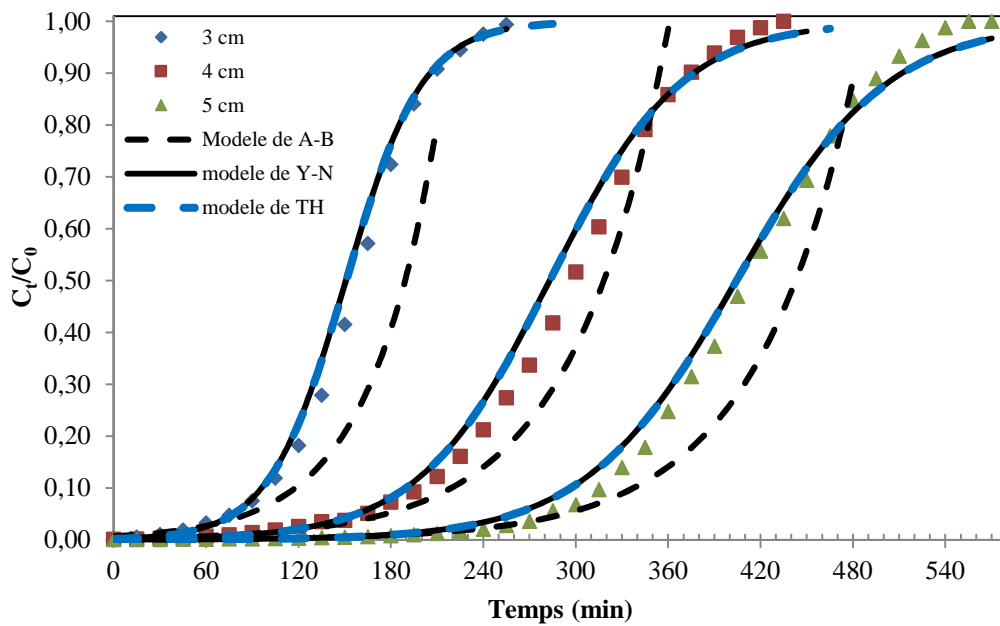


Figure V.28 : Courbe de percée pour l’OG sur le CAG Organosorb 10 avec $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ et $F = 6 \text{ mL.min}^{-1}$

V.3.2.2. Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée

Le débit d'alimentation est un paramètre très important, qui influe sur la capacité de l'adsorbant [194].

) Bleu de Méthylène

On trace les courbes de percée (C_t/C_0) en fonction du temps pour le CAG issu des noyaux d'olive et CAG Organosorb 10 en maintenant la concentration initiale $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ et en variant le débit d'écoulement (de 3 à 4 puis 5 mL.min^{-1}). Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux (V37 - V39 et V42 - V44) (voir l'annexe), ils sont représentés sur les figures (V.29 à V.34) pour le débit choisi. Lorsqu'on augmente le débit d'alimentation, c'est à dire diminue le temps de séjour des molécules du soluté dans la colonne, la vitesse d'échange diminue d'où une diminution de la hauteur de la ZTM, et donc une perte d'efficacité en adsorption, en augmentant les débits d'alimentation, la hauteur de transfert diminue, la vitesse d'échange augmente, ce qui permet à la vitesse de saturation du lit d'augmenter. Si le débit augmente, le temps de percée et la rétention diminuent.

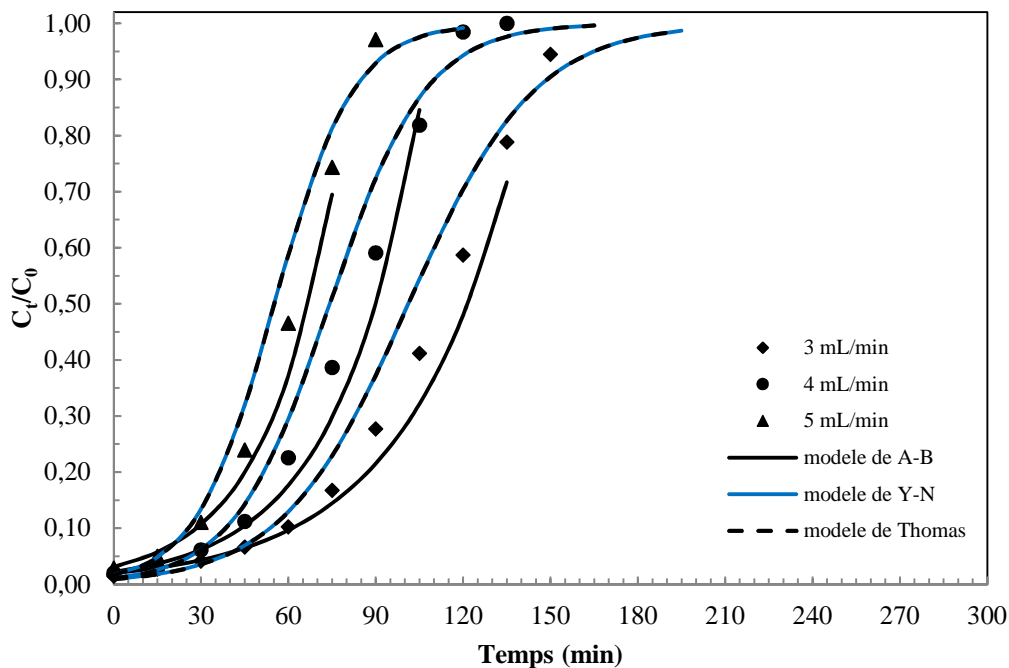


Figure V.29 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 2 \text{ cm}$ et $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$

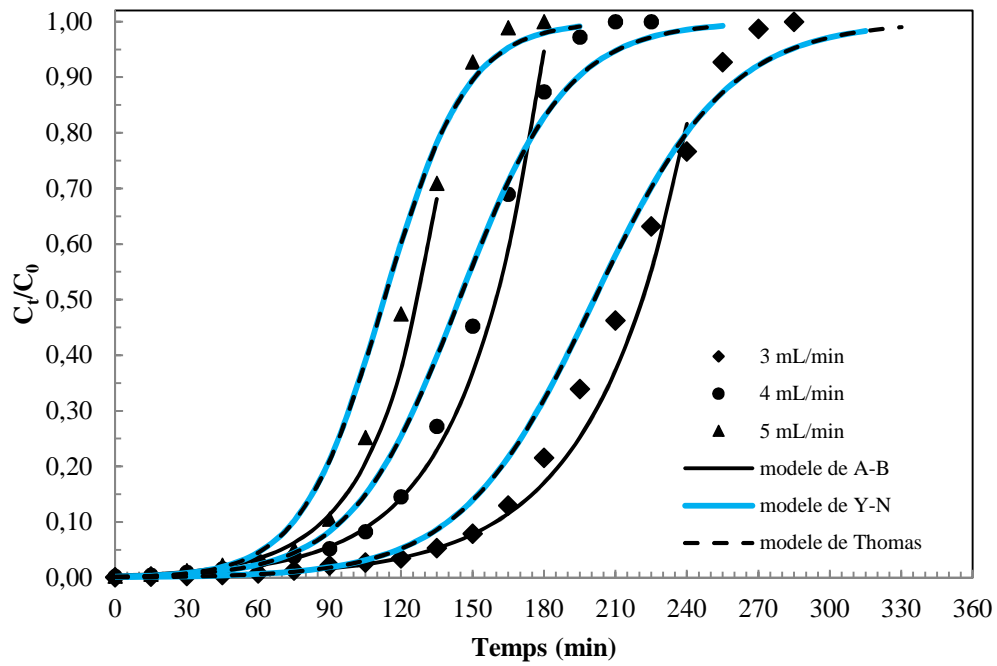


Figure V.30 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 3$ cm et $C_0 = 100$ mg.L⁻¹

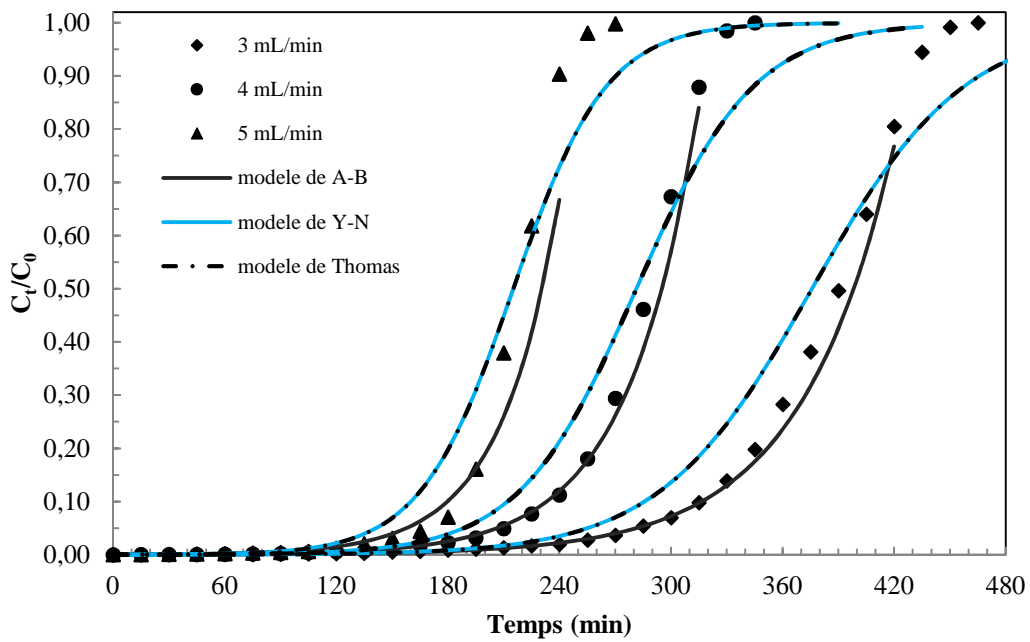


Figure V.31 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 4$ cm et $C_0 = 100$ mg.L⁻¹

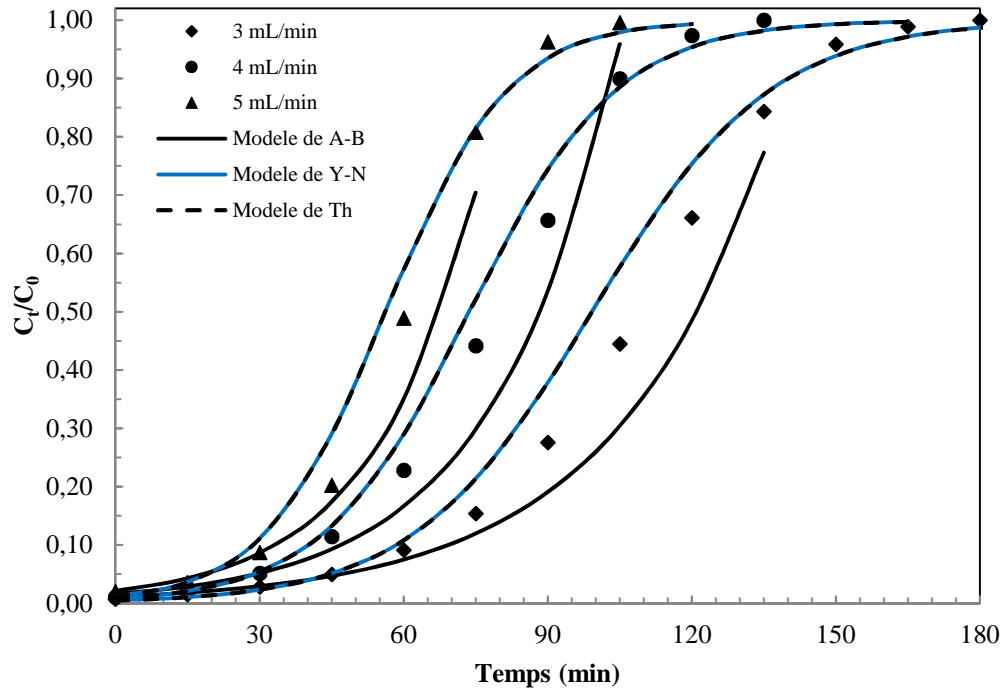


Figure V.32 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 2$ cm et $C_0 = 100$ mg.L⁻¹

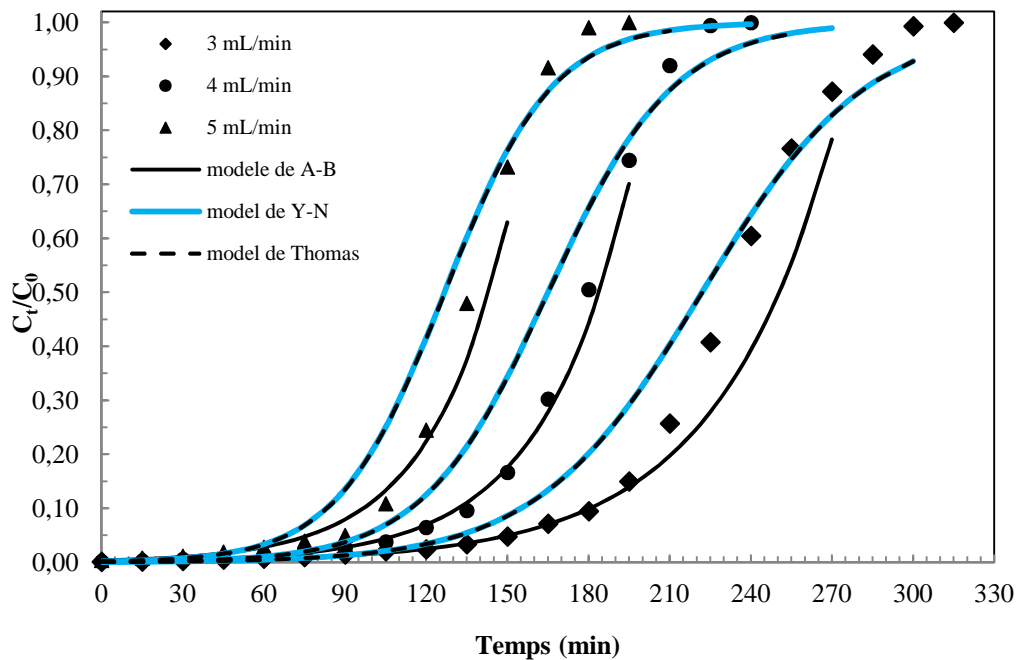


Figure V.33 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 3$ cm et $C_0 = 100$ mg.L⁻¹

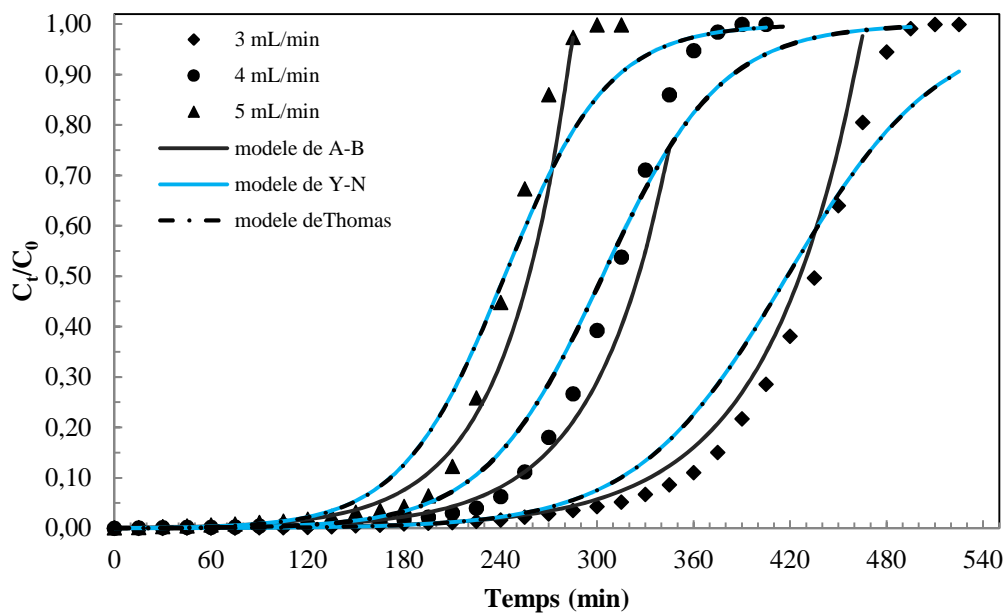


Figure V.34 : Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 4$ cm et $C_0 = 100$ mg.L⁻¹

) Vert de Malachite

On trace les courbes de percée (C/C_0) en fonction du temps pour les deux CAGs issu des noyaux d'olive et Organosorb 10 en maintenant la concentration initiale $C_0 = 150$ mg.L⁻¹ et en variant le débit d'écoulement (de 3 à 4 puis 5 mL.min⁻¹). Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux (V.47 à V.49 et V.52 à V.54) voir l'annexe. Ils sont représentés sur les figures (V.35 à V.40) pour le débit choisi.

Concernant les deux CAGs issu des noyaux d'olive et Organosorb 10, on peut remarquer aussi que le débit a une influence importante sur le temps de percée.

Ces courbes représentatives montrent qu'un faible débit donne un meilleur temps de percée pour les deux CAGs à base de noyau d'olive et Organosorb10. Une hauteur choisie ($Z = 7$ cm) pour le charbon à base des noyaux d'olive en maintenant la concentration initiale de 150 mg.L⁻¹ et en variant le débit de ($F = 3, 4$ et 5 mL.min⁻¹) respectivement montre qu'un faible débit ($F = 3$ mL.min⁻¹) donne le meilleur temps de percée ($t_b = 265$ min). La même remarque peut être faite pour le CAG Organosorb10 avec une hauteur choisie ($Z = 7$ cm) et une concentration maintenue à $C_0 = 150$ mg.L⁻¹, $t_b = 300$ min.

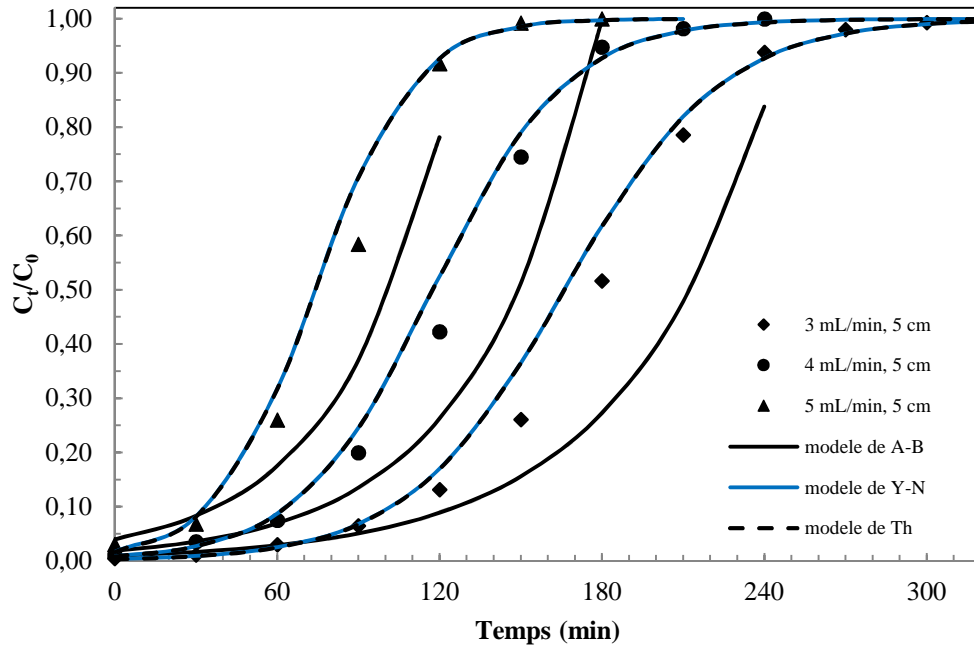


Figure V.35 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 5 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$

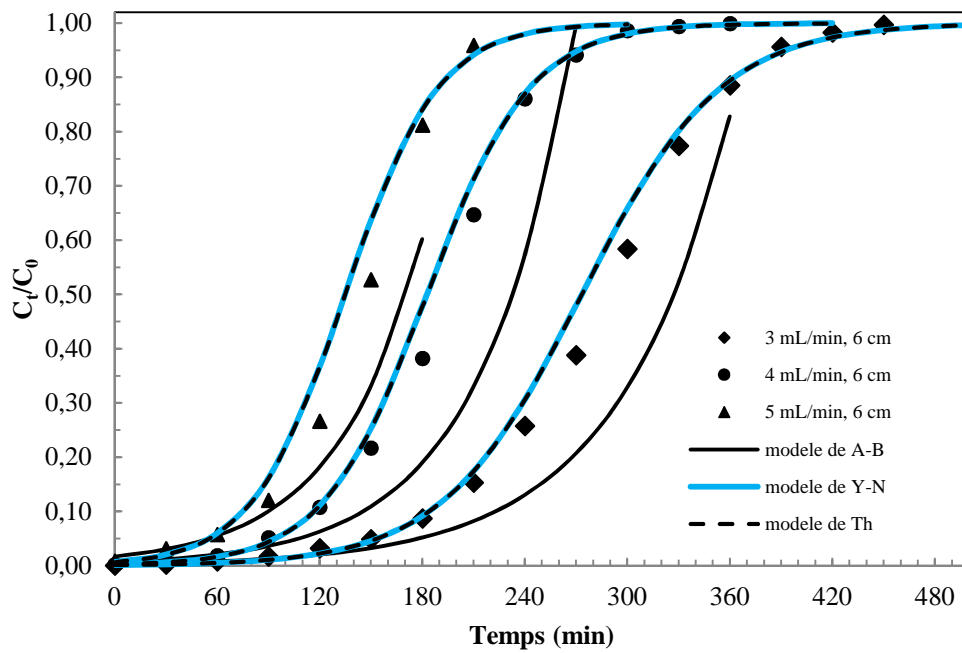


Figure V.36 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 6 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$

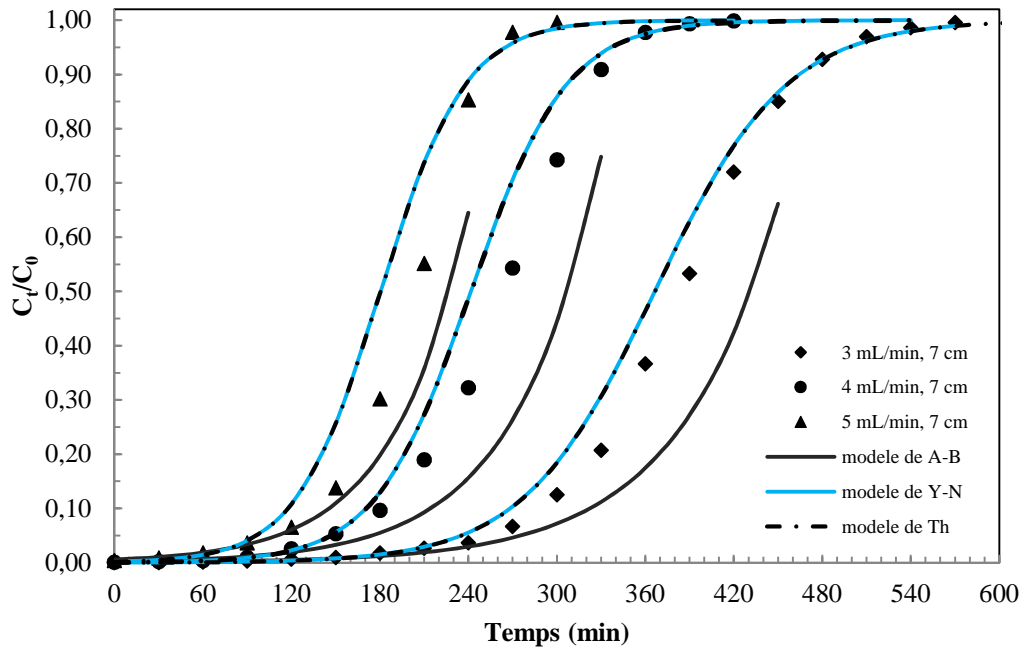


Figure V.37 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 7 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$

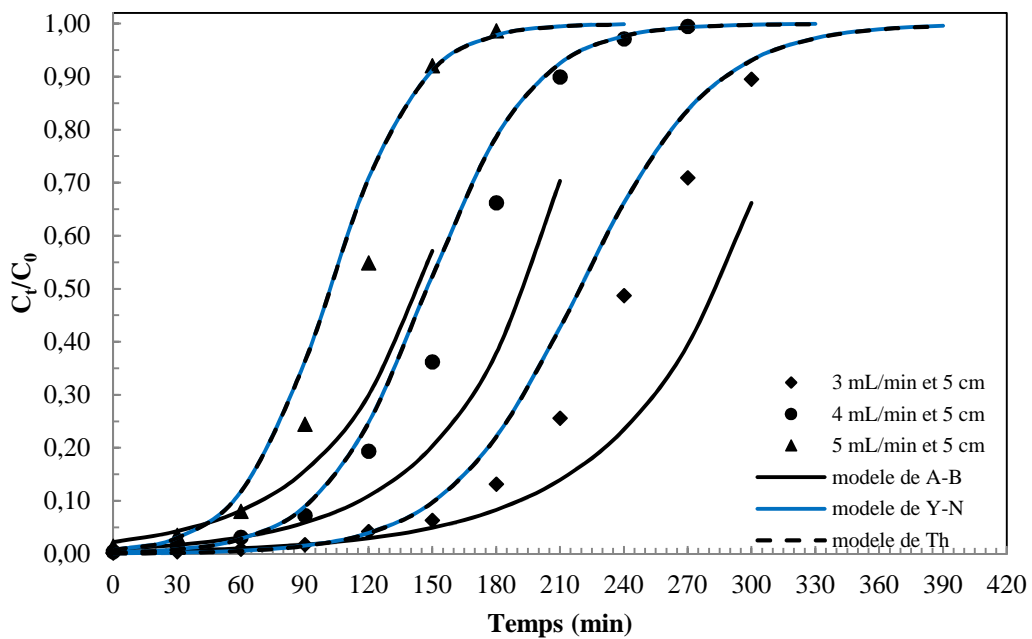


Figure V.38 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 5 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$

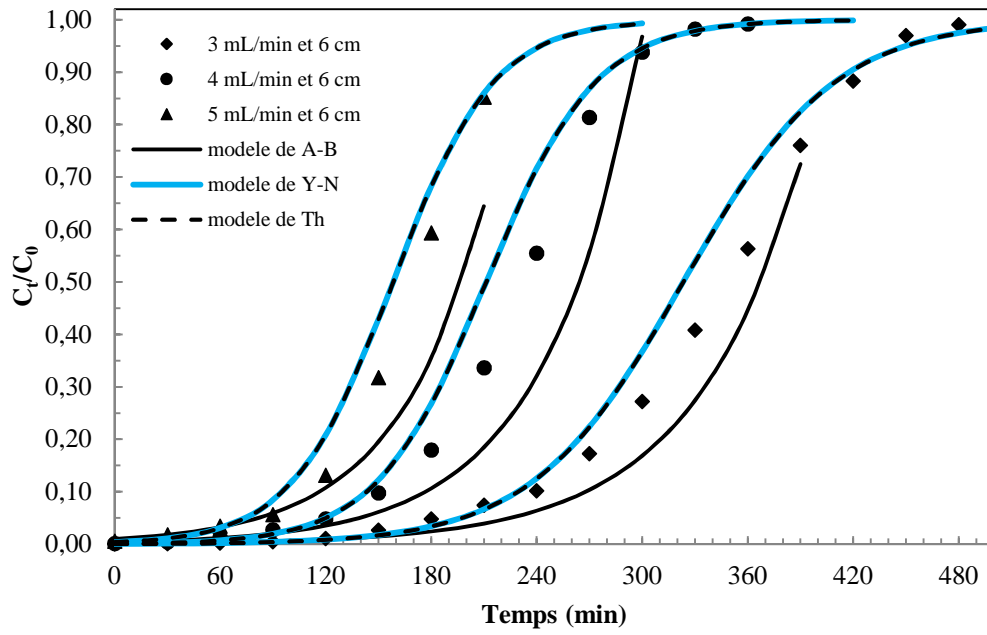


Figure V.39 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 6 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$

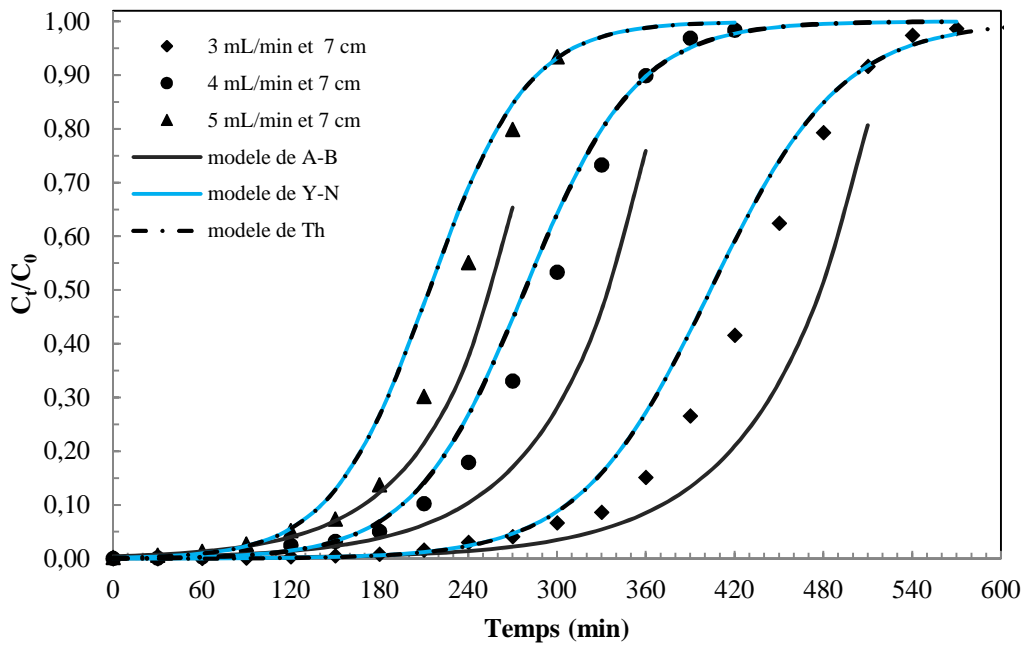


Figure V.40 : Effet du débit d'écoulement du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 7 \text{ cm}$ et $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$

J Orange G

L'étude de l'influence de la vitesse de filtration sur l'adsorption de l'orange G a été réalisée en utilisant le dispositif précédent. La colonne de verre possédant un diamètre interne de 1,2 cm a été remplie par les deux CAGs (à base des noyaux d'olive et Organosorb10) avec trois hauteurs différentes (3 ; 4 et 5 cm). L'expérience a été réalisée aux débits suivants: 6 ; 8 et 10 mL.min⁻¹. L'influence de la variation de la vitesse de filtration sur le processus d'adsorption de l'orange G a été examinée en traçant le rapport de la concentration de l'orange G résiduelle dans l'effluent sur la concentration initiale (C_t/C_0) en fonction du temps de service (en min). Les résultats obtenus sont décrits dans les tableaux (V.58 à V.60 et V.63 à V.65) voir l'annexe. Ils sont représentés sur les figures (V.41 à V.46) pour le débit choisi.

Les temps de fonctionnement de la colonne pour les valeurs particulières t_b diminuent lorsque la vitesse de la filtration augmente. La vitesse de filtration influe sur le temps de contact de la portion de volume de l'effluent à traiter avec les sites actifs du lit adsorbant.

Les courbes de percée montrent qu'un faible débit donne un meilleur temps de percée (t_b) pour les deux CAGs à base de noyaux d'olive et Organosorb10. Pour la hauteur de $Z = 5$ cm le charbon à base des noyaux d'olive à la concentration initiale de 50 mg.L⁻¹ et avec les trois débits différents ($F = 6, 8$ et 10 mL.min⁻¹) montre qu'un faible débit ($F = 6$ mL.min⁻¹) donne un meilleur temps de percée ($t_b = 275$ min). La même remarque peut être faite pour le CAG Organosorb10 avec une hauteur de 5 cm et une concentration maintenue à $C_0 = 50$ mg.L⁻¹, temps de percée meilleur est de 280 min.

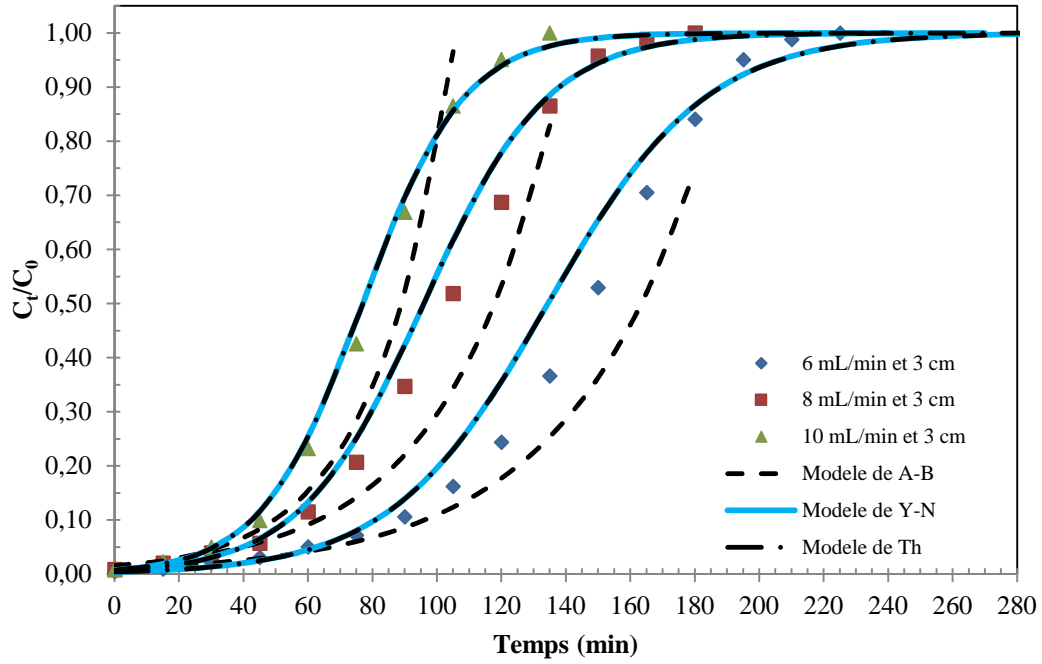


Figure V.41: Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 3 \text{ cm}$ et $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$

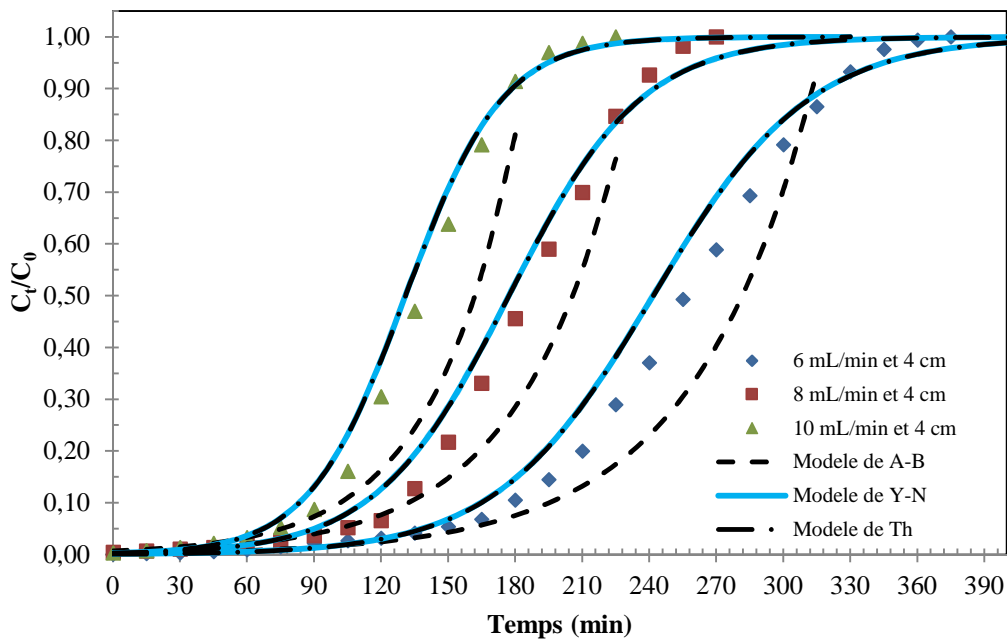


Figure V.42: Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 4 \text{ cm}$ et $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$

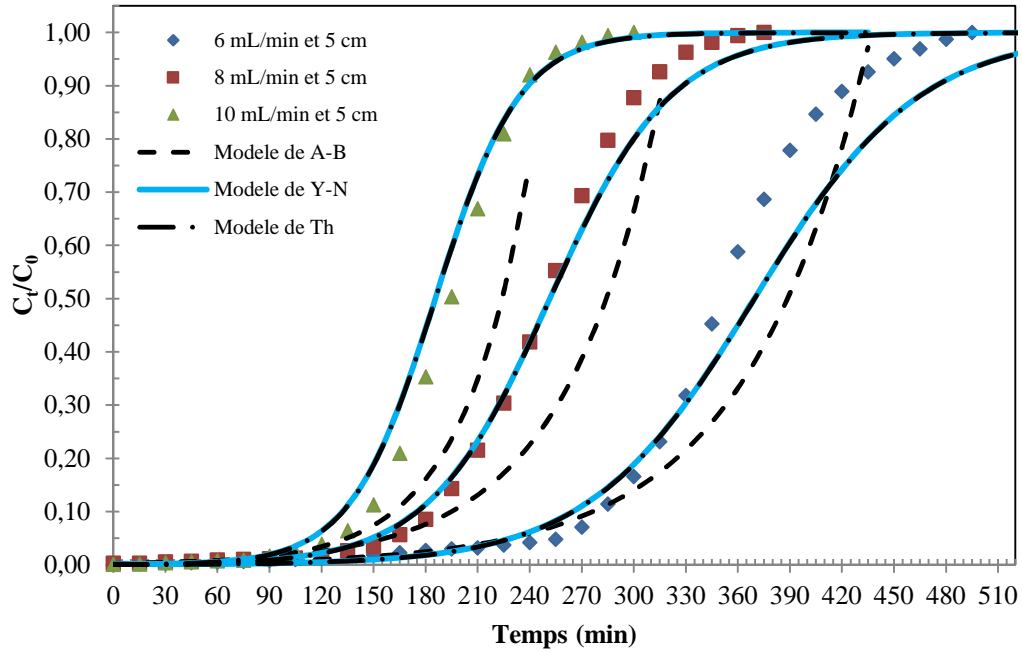


Figure V.43: Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG à base des Noyaux d'Olive avec $Z = 5 \text{ cm}$ et $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$

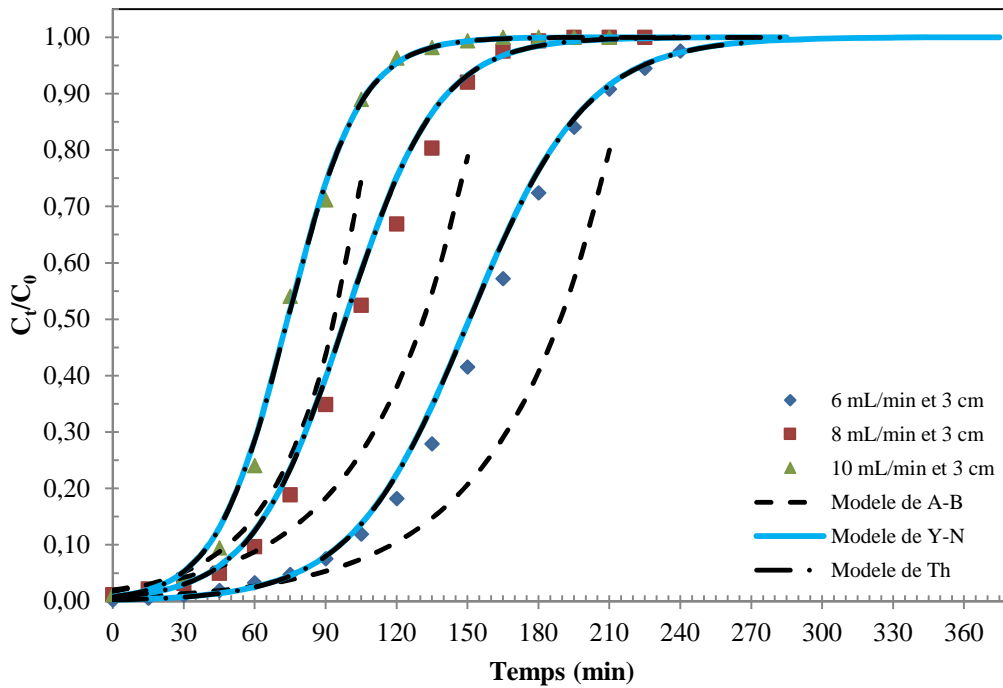


Figure V.44: Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 3 \text{ cm}$ et $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$

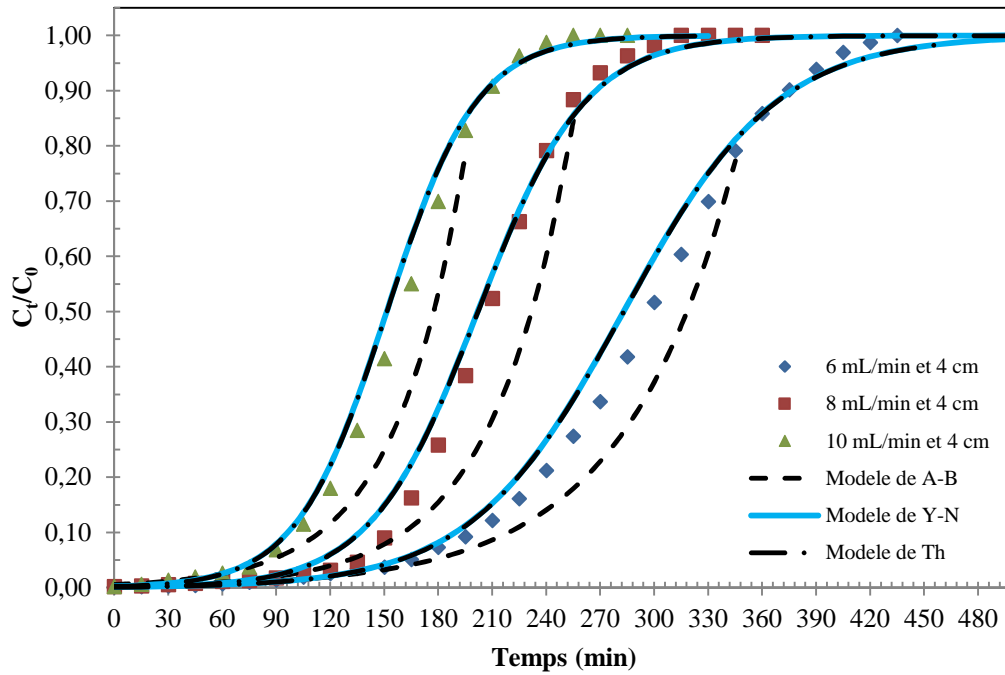


Figure V.45: Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 4 \text{ cm}$ et $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$

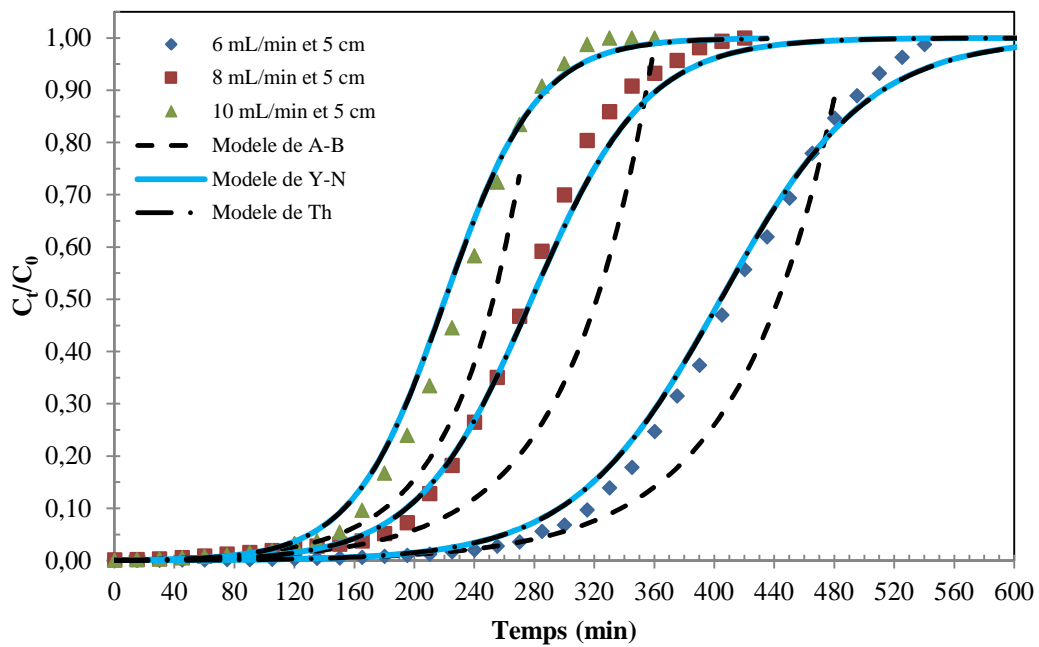


Figure V.46: Effet du débit d'écoulement de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 5 \text{ cm}$ et $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$

V.3.2.3. Effet de la concentration initiale sur la courbe de percée

La concentration initiale des colorants joue un rôle très important dans le processus d'adsorption en mode continu sur les adsorbants.

) Bleu de Méthylène

Les courbes de percée obtenues pour les trois concentrations du BM (100, 150, 200 mg.L⁻¹) sont présentées dans les figures (V.47 à V.52) avec trois hauteurs différentes et un débit constant. La variation de la concentration initiale influe sur la courbe de percée dans la gamme de concentration utilisée.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration de bleu de méthylène conduit à une diminution du temps de percée [195] pour les deux types de charbon actif issu du noyau d'olive et commercial.

Les courbes de percée expliquent que l'augmentation de la concentration influe sur la saturation du lit et le temps de percée [195].

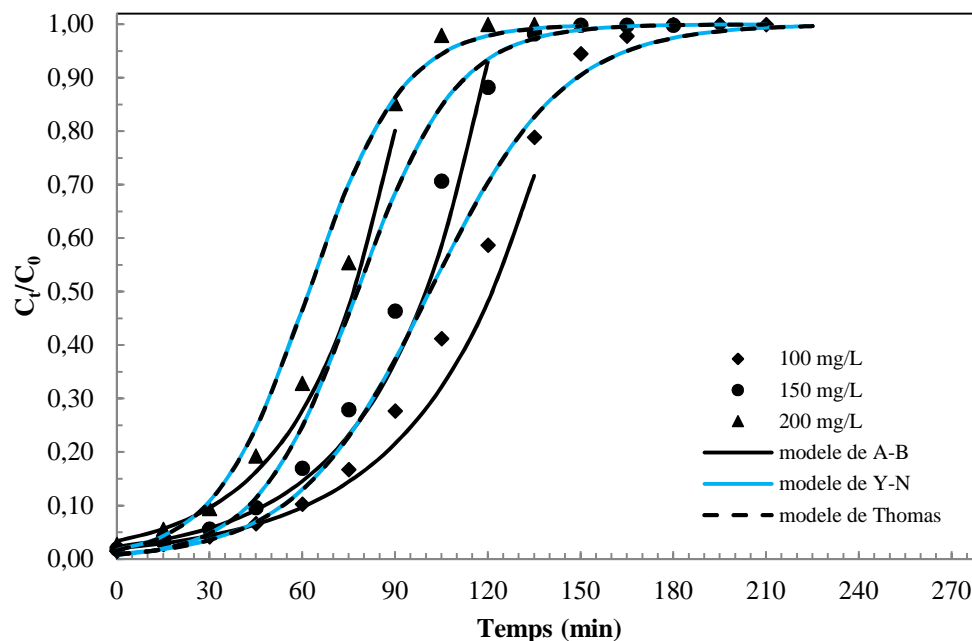


Figure V.47 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 2$ cm et $F = 3$ mL.min⁻¹

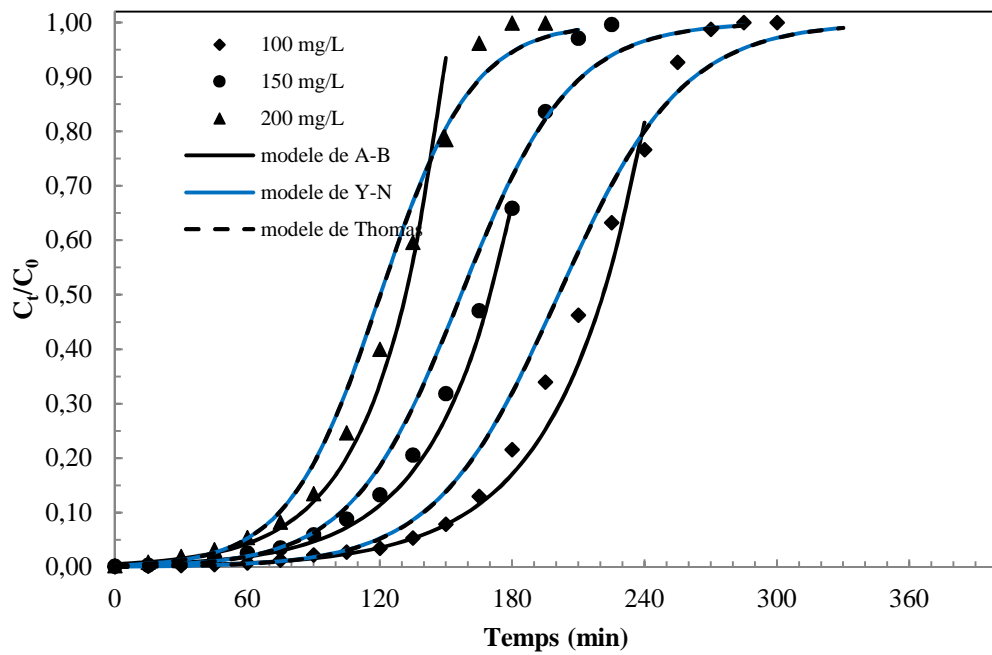


Figure V.48 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 3$ cm et $F = 3$ mL.min⁻¹

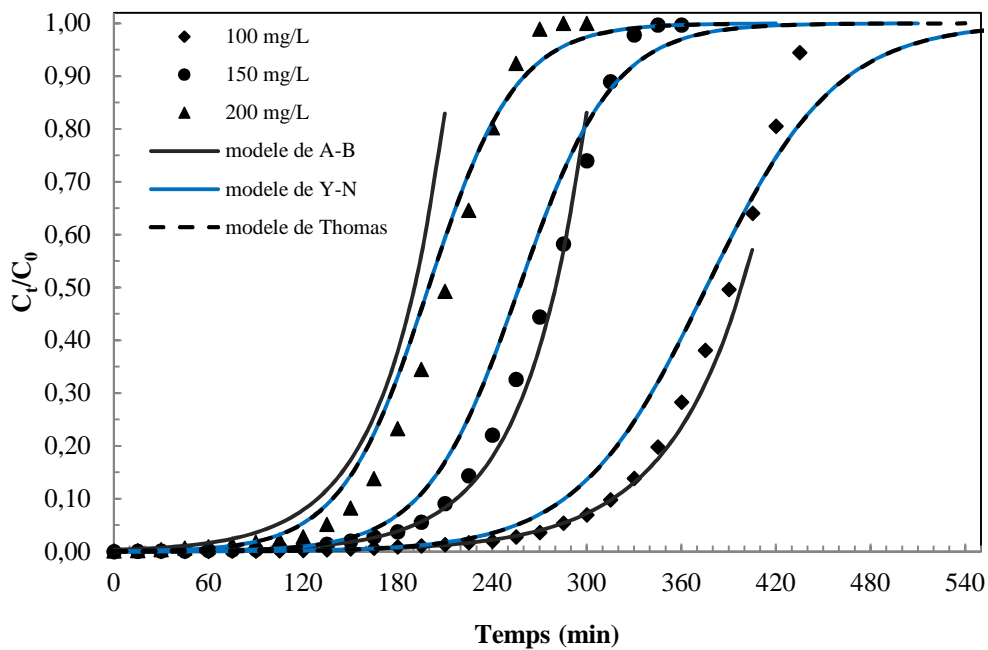


Figure V.49 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 4$ cm et $F = 3$ mL.min⁻¹

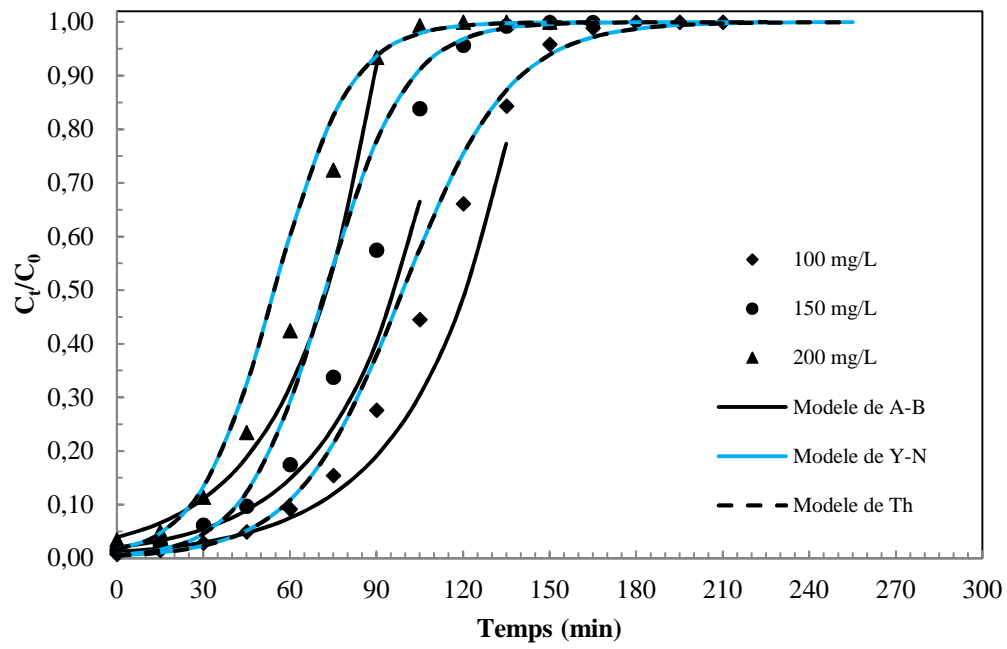


Figure V.50 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 2 \text{ cm}$ et $F = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

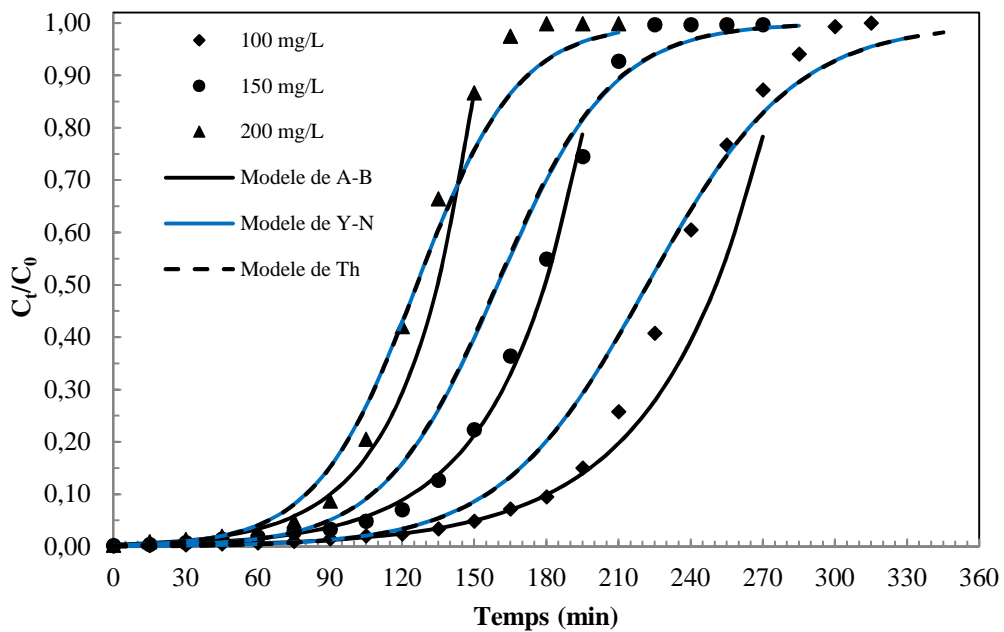


Figure V.51 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 3 \text{ cm}$ et $F = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

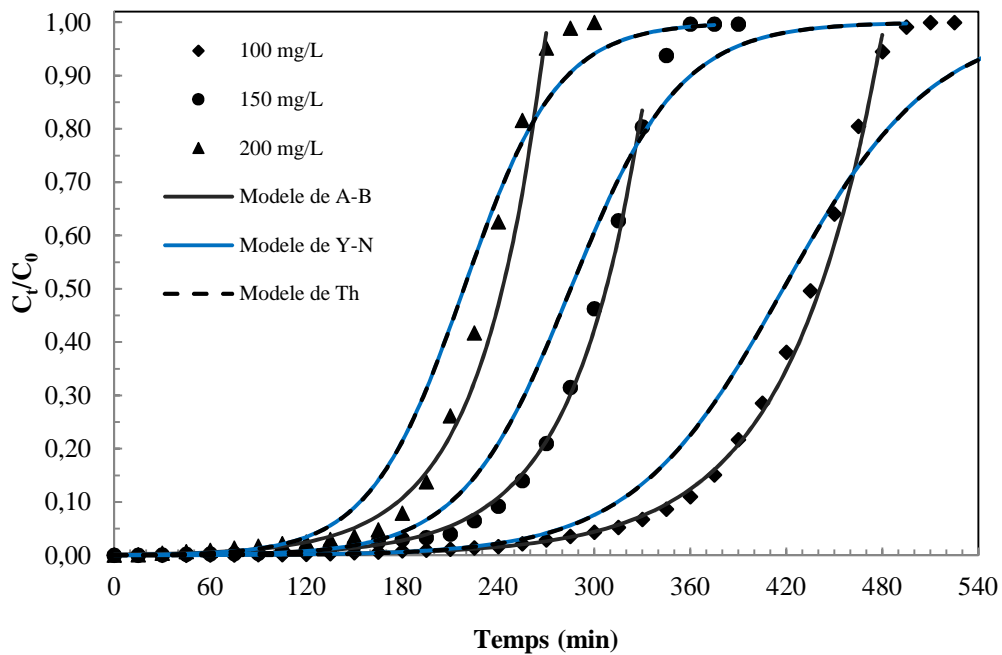


Figure V.52 : Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 4$ cm et $F = 3$ mL.min⁻¹

) Vert de Malachite

Les figures (V.53 à V.58) représentent les courbes de percées de l'adsorption du vert de malachite sur les deux CAG étudiés dans les conditions de travail utilisées.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration influe sur la saturation du lit et le temps de percée, le phénomène peut être expliqué par le fait que plus la concentration augmente plus la zone d'adsorption est grande, on peut observer qu'une augmentation de la concentration du vert de malachite engendre une diminution du temps de percée pour les deux types de charbon actif. Le charbon actif granulé commercial est légèrement plus performant que le CAG issu des noyaux d'olive préparé au laboratoire.

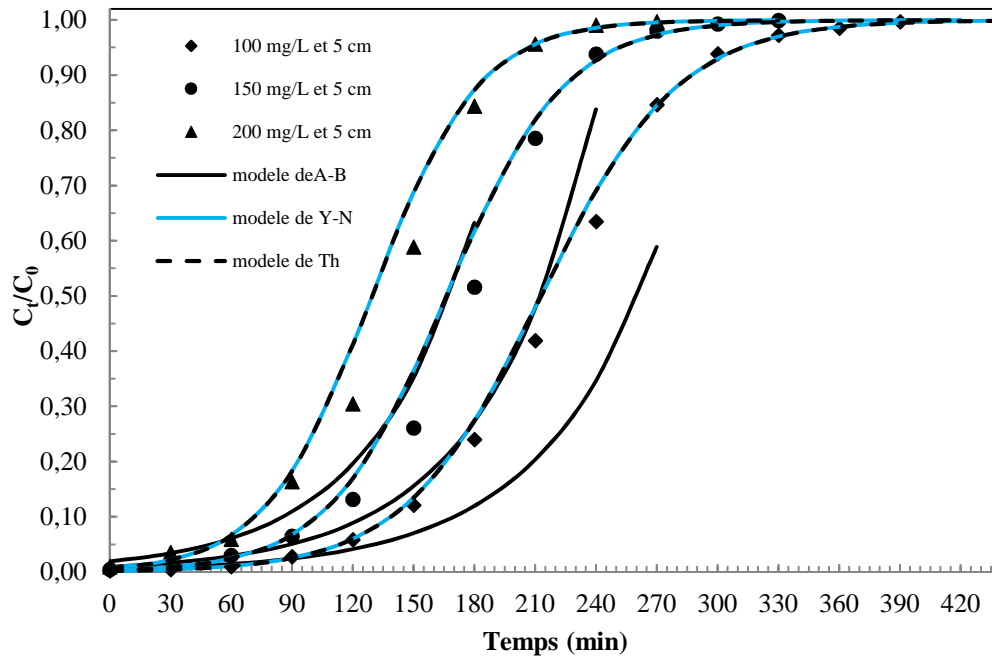


Figure V.53 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 5 \text{ cm}$ et $F = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

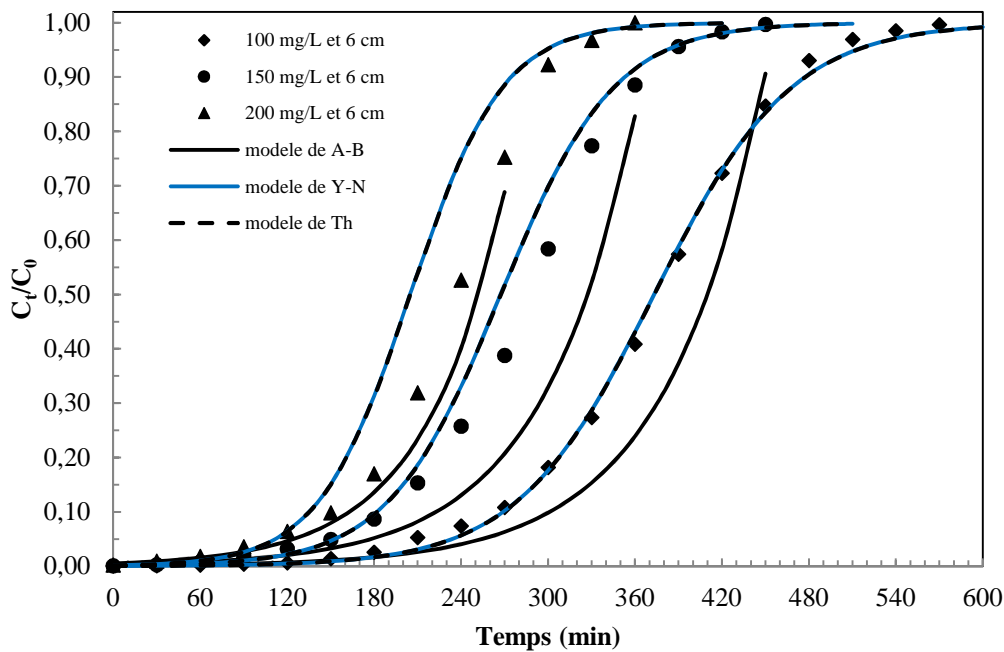


Figure V.54 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 6 \text{ cm}$ et $F = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

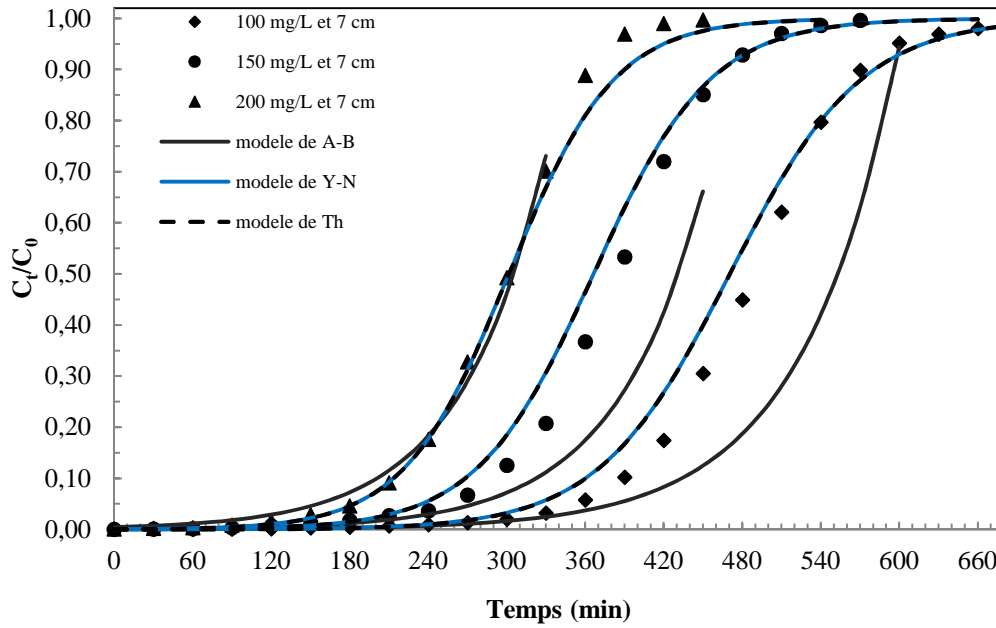


Figure V.55 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 7 \text{ cm}$ et $F = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

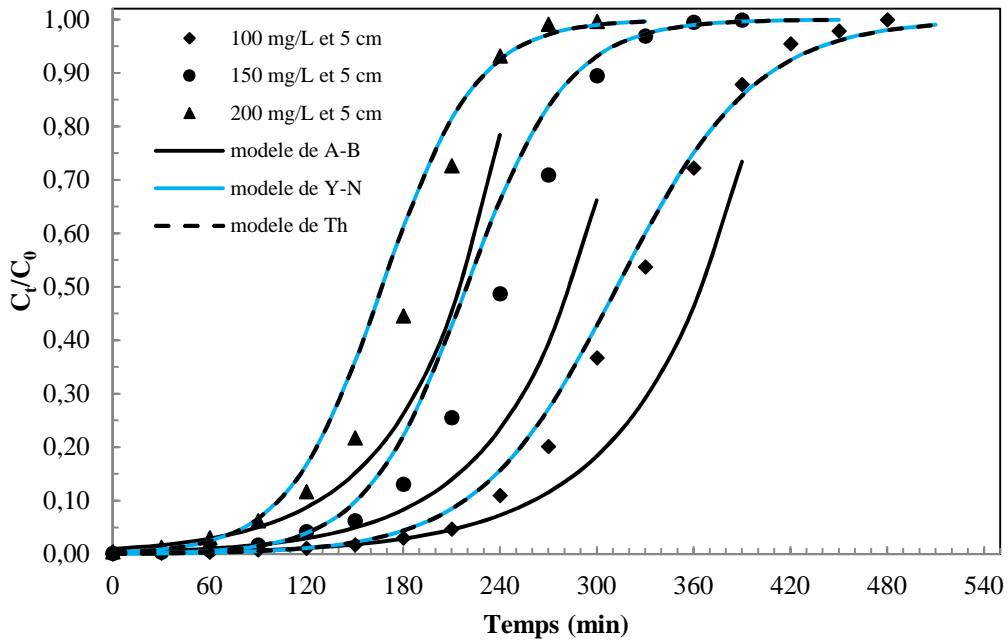


Figure V.56 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 5 \text{ cm}$ et $F = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

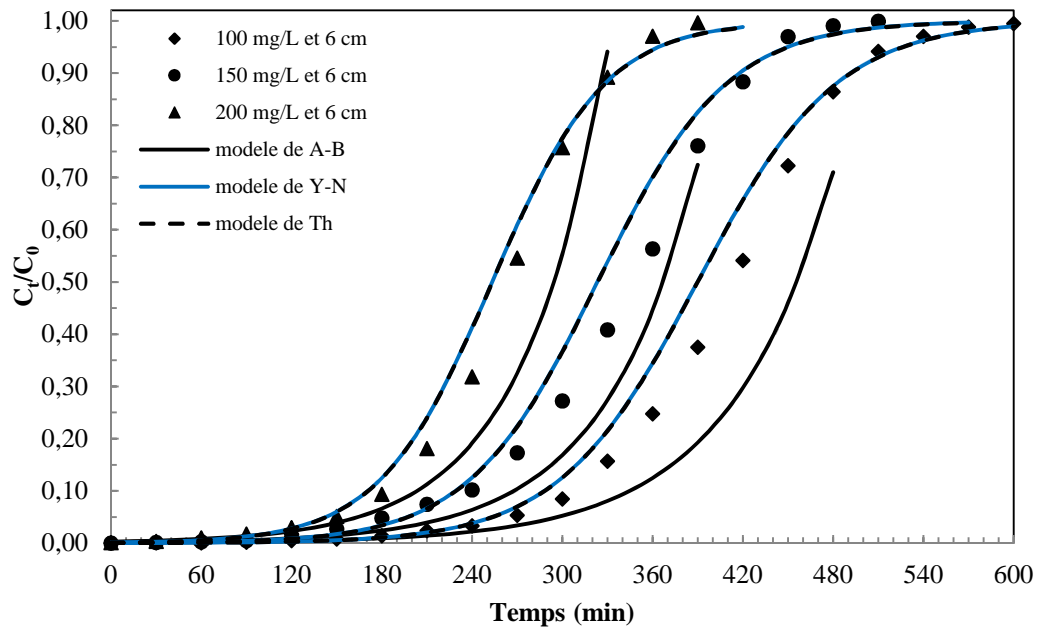


Figure V.57 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 6 \text{ cm}$ et $F = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

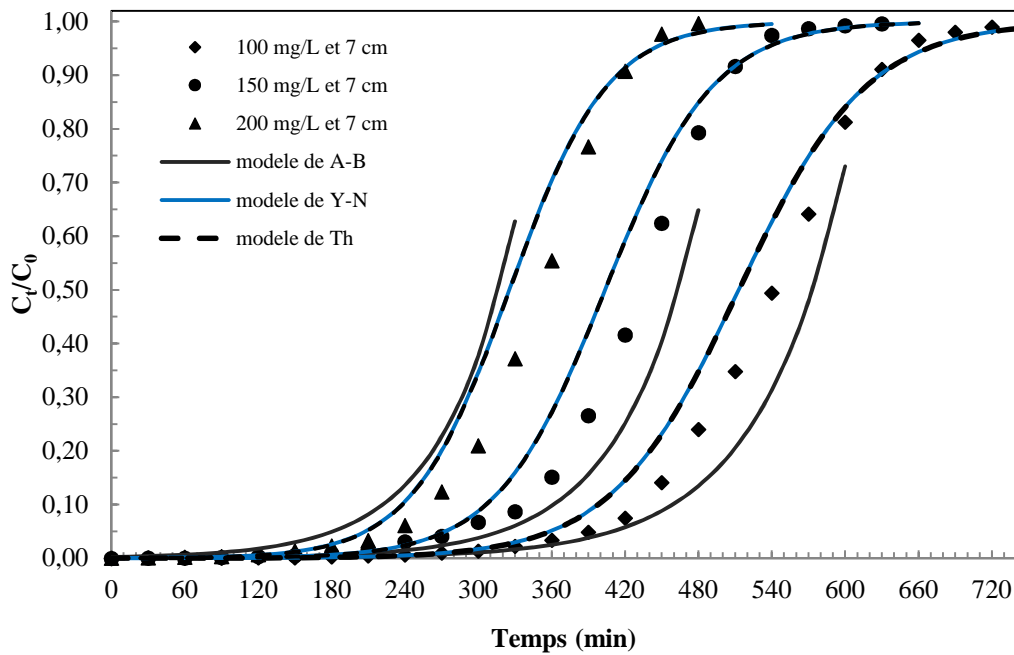


Figure V.58 : Effet de la concentration du VM sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 7 \text{ cm}$ et $F = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

) Orange G

Les courbes de percée obtenues à des concentrations du OG (50, 75, 100 mg.L⁻¹) sont illustrés dans les figures (V.59 à V.64) avec trois hauteurs du lit différentes (3 ; 4 et 5 cm) et un débit d'alimentation de 6 mL.min⁻¹. La variation de la concentration initiale influe sur la courbe de percée dans la gamme de concentration utilisée.

D'après ces résultats on peut conclure que l'augmentation de la concentration de l'Orange G influe sur le temps de percée et de saturation. On constate que l'augmentation de la concentration d'alimentation (Orange G) conduit à une diminution de temps de percée pour les deux charbons actifs préparé et commercial. Le charbon actif granulé commercial est légèrement plus performant que le CAG issu des noyaux d'olive préparé au laboratoire.

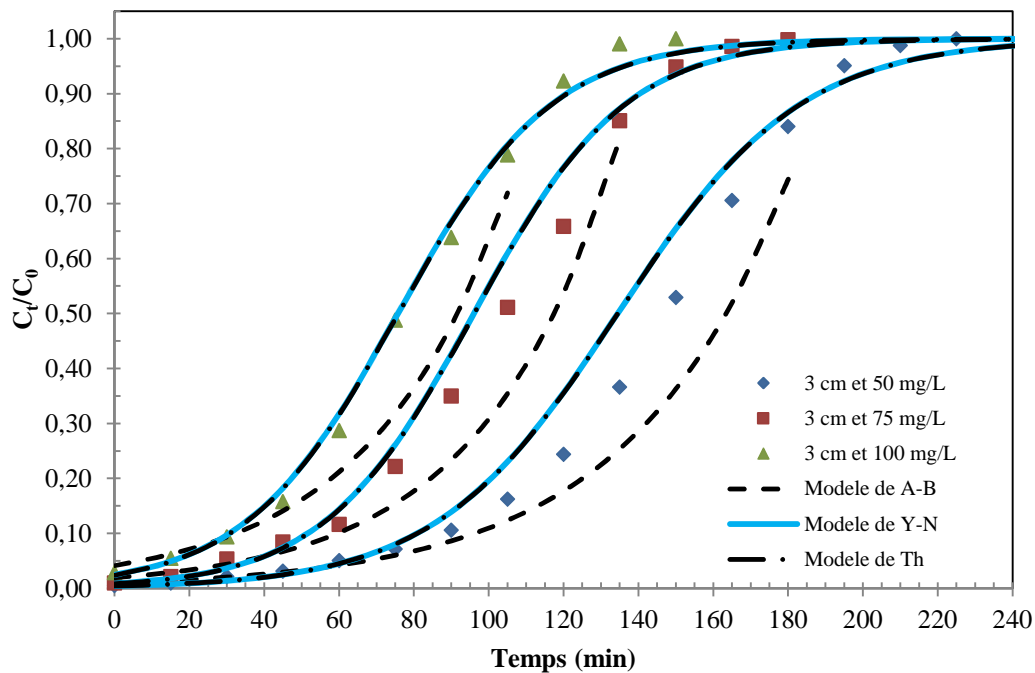


Figure V.59 : Effet de la concentration de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 3$ cm et $F = 6$ mL.min⁻¹

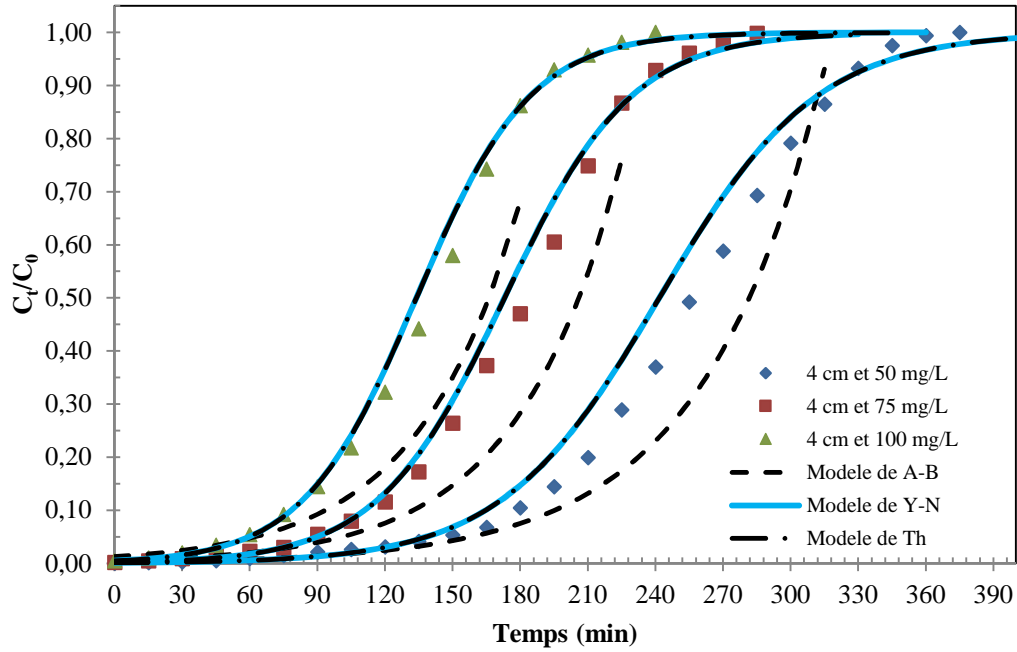


Figure V.60 : Effet de la concentration de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 4 \text{ cm}$ et $F = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

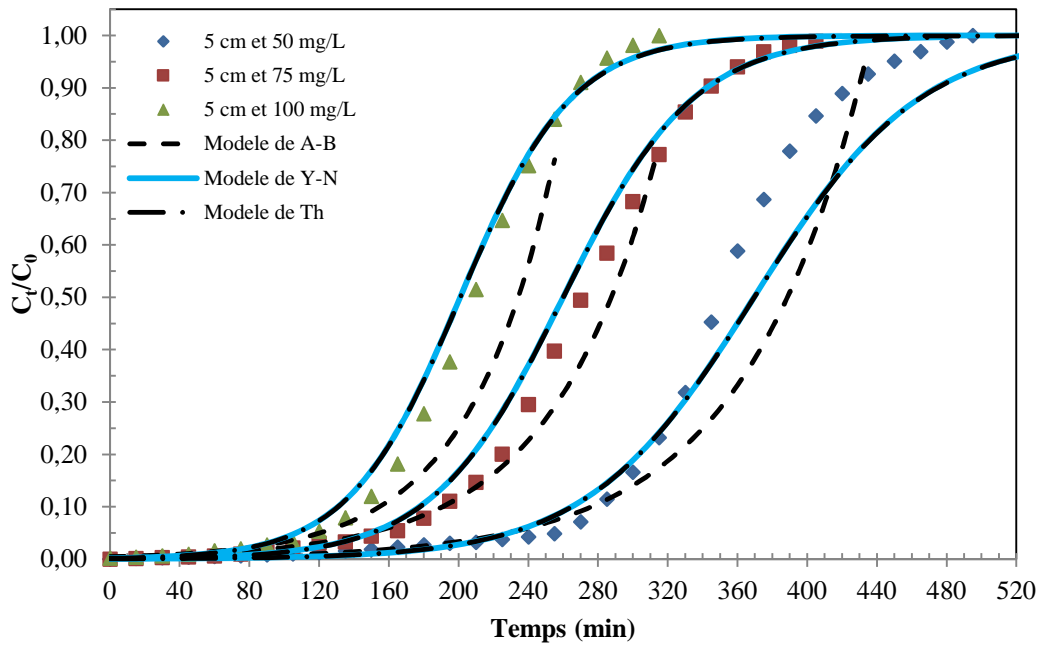


Figure V.61 : Effet de la concentration de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $Z = 5 \text{ cm}$ et $F = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

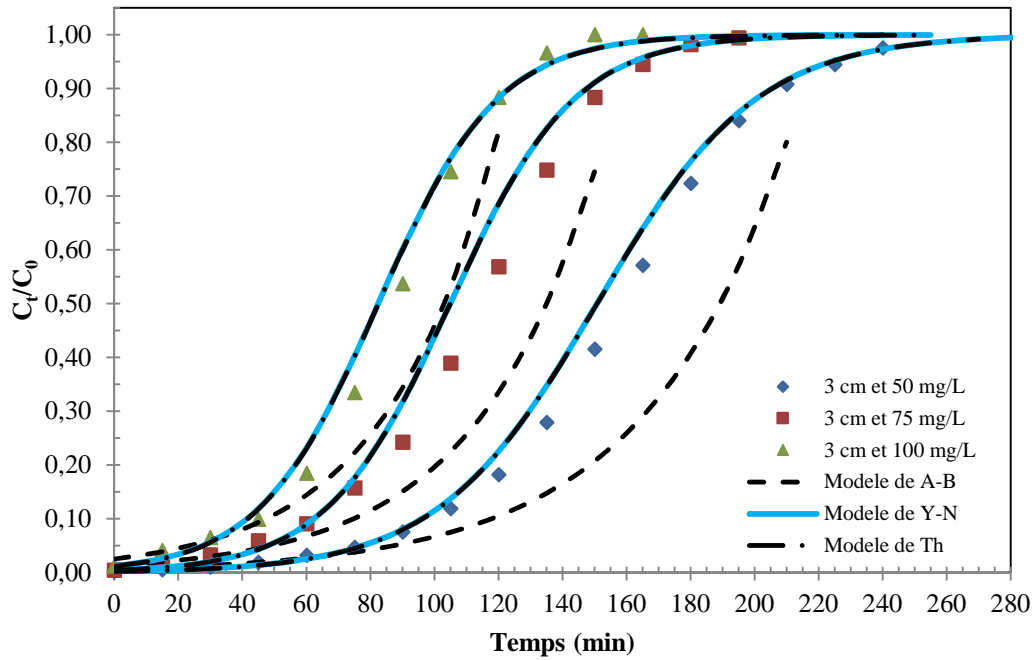


Figure V.62 : Effet de la concentration de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 3 \text{ cm}$ et $F = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

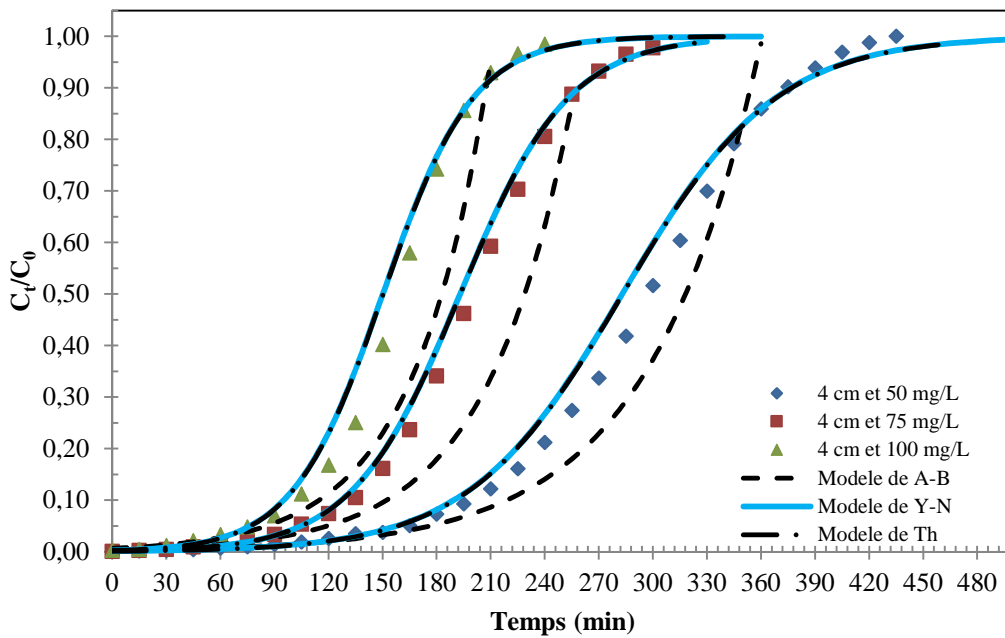


Figure V.63 : Effet de la concentration de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 4 \text{ cm}$ et $F = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

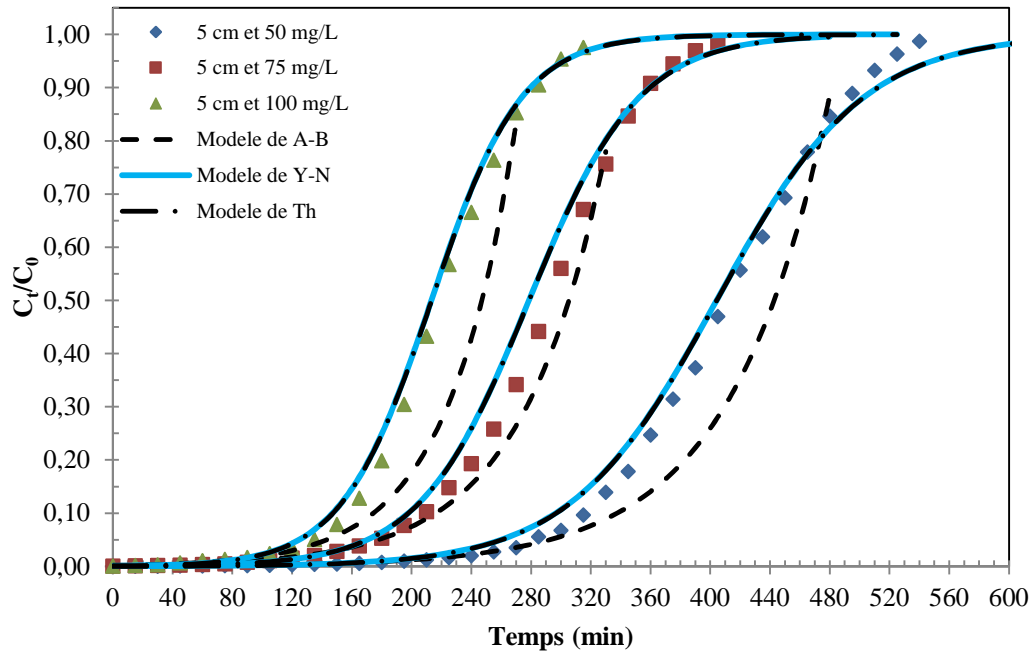


Figure V.64 : Effet de la concentration de l'OG sur la courbe de percée pour le CAG Organosorb 10 avec $Z = 5$ cm et $F = 6$ mL.min⁻¹

V.3.3. Modélisation des courbes de percée

Cette partie présente les modèles numériques permettant d'accéder au profil de concentration de polluant à la sortie de la colonne d'adsorption.

Divers modèles mathématiques simples tels que les modèles de Bohart–Adams, Thomas et Yoon et Nelson ont été développés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer quelques coefficients cinétiques. Nous avons utilisé dans cette étude, quatre modèles mathématiques développés récemment à partir des équations élaborées par les modèles Adams et Bohart (1920), de Thomas (1944), de Yoon-Nelson et de BDST pour décrire, prédire et estimer les données expérimentales obtenues à partir des études dynamiques réalisées sur lit fixe pour prévoir les courbes de percée.

V.3.3. 1. Modèle de Bohart et Adams (1920)

Les tableaux (V.11 à V.13) regroupent les paramètres obtenus à partir du modèle de Bohart et Adams pour les trois colorants étudiés sur les deux CAGs :

K_{BA} : Constante de vitesse d'adsorption

N_0 : Capacité maximale d'adsorption

On prend comme exemple de calcul des paramètres de ce modèle le BM pour trois débits $F = 3 ; 4$ et 5 mL.min^{-1} , trois hauteurs $Z = 2 ; 3$ et 4 cm et trois concentrations initiales $C_0 = 100 ; 150$ et 200 mg.L^{-1} . Le calcul des paramètres pour le VM et l'OG se fait de la même façon.

D'après les résultats des tableaux on remarque que plus la hauteur augmente plus la capacité d'adsorption du lit pour le BM sur les deux CAGs augmente et la constante de vitesse d'adsorption diminue. On peut faire la même remarque pour les VM et OG sur les deux CAGs. Les meilleures capacités d'adsorption du BM sont de (N_0) $35,9$ et $32,8 \text{ mg.mL}^{-1}$ et les meilleures constantes de vitesse d'adsorption (K_{AB}) sont de $1,23 \times 10^{-4}$ et $1,31 \times 10^{-4} \text{ L.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ pour les deux CAG Organosorb 10 issu des noyaux d'olive respectivement. Ainsi, la capacité d'adsorption diminue et la constante de vitesse d'adsorption augmente avec l'augmentation du débit pour les trois colorants sur les deux CAGs.

Tableau V.11: Les paramètres calculés à partir du modèle Bohart et Adams pour BM.

Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	F (mL.min ⁻¹)	BM-CAG Noyaux d'olive			BM-CAG Organosorb 10		
			N ₀ (mg.mL ⁻¹)	K _{AB} (×10 ⁻⁴)	R ²	N ₀ (mg.mL ⁻¹)	K _{AB} (×10 ⁻⁴)	R ²
2	100	3	19,6	2,67	0,9765	19,0	3,11	0,9604
3	100	3	21,9	2,61	0,9876	24,8	2,30	0,9818
4	100	3	28,8	1,97	0,9943	31,9	1,72	0,9927
4	100	4	28,5	2,60	0,9976	31,7	2,12	0,9895
4	100	5	28,0	3,15	0,9901	31,6	2,43	0,9729
3	100	4	21,4	3,15	0,9833	24,4	3,08	0,9818
3	100	5	21,3	3,98	0,9865	24,1	3,45	0,9859
2	100	4	19,4	3,48	0,9774	18,8	3,89	0,9607
2	100	5	18,5	4,15	0,9822	18,3	4,66	0,9757
4	150	3	30,6	1,71	0,9903	33,6	1,51	0,9751
4	200	3	32,8	1,31	0,9846	35,9	1,23	0,9671
3	150	3	25,7	1,97	0,9824	27,0	1,94	0,9895
3	200	3	26,9	1,71	0,9725	27,2	1,81	0,9816
2	150	3	24,4	2,06	0,9798	23,3	2,23	0,9587
2	200	3	25,6	1,77	0,9803	24,5	1,76	0,9589

On remarque que l'augmentation de la concentration initiale augmente la capacité d'adsorption du lit et diminue la constante de vitesse d'adsorption. La valeur de N_0 varie de $28,8$ à $32,8 \text{ mg.mL}^{-1}$ et $31,9$ à $35,9 \text{ mg.L}^{-1}$ et la valeur de K_{AB} varie de $1,97 \times 10^{-4}$ à $1,31 \times 10^{-4} \text{ L.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ et $1,72 \times 10^{-4}$ à $1,23 \times 10^{-4} \text{ L.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ avec des concentrations du BM allant de 100 à 200 mg.L^{-1} pour le CAG à base des noyaux d'olive et Organosorb 10 respectivement. On remarque que la majorité des coefficients de corrélation R^2 sont supérieurs à $0,90$ donc le

modèle de Bohart et Adams décrit bien une partie des courbes de percée du BM, VM et l'OG sur les deux CAGs étudiés.

Tableau V.12: Les paramètres calculés à partir du modèle Bohart et Adams pour VM.

Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	F (mL.min ⁻¹)	VM-CAG Organosorb 10			VM-CAG noyaux d'olive		
			N ₀ (mg.mL ⁻¹)	K _{AB} ×10 ⁻⁴ (L/min.mg)	R ²	N ₀ (mg.mL ⁻¹)	K _{AB} ×10 ⁻⁴ (L/min.mg)	R ²
5	150	3	25,8	1,25	0,9320	19,9	1,25	0,9219
6	150	3	27,2	1,13	0,9414	23,0	1,13	0,9119
7	150	3	29,8	0,99	0,9239	27,2	0,99	0,9414
7	150	4	28,6	1,11	0,9342	26,3	1,16	0,9260
7	150	5	27,8	1,24	0,9712	24,9	1,31	0,9687
6	150	4	26,7	1,23	0,9324	23,9	1,23	0,9079
6	150	5	25,7	1,33	0,9496	22,7	1,33	0,9396
5	150	4	24,1	1,38	0,9258	19,1	1,48	0,9342
5	150	5	23,3	1,44	0,9174	17,2	1,66	0,9274
7	100	3	23,6	1,41	0,9705	22,9	1,35	0,9416
7	200	3	31,6	0,85	0,9693	31,1	0,77	0,9559
6	100	3	22,3	1,45	0,9400	20,2	1,48	0,9408
6	200	3	29,5	0,89	0,9413	25,7	0,90	0,9550
5	100	3	21,8	1,54	0,9566	15,9	1,77	0,9226
5	200	3	26,9	0,92	0,9475	21,6	0,96	0,9215

Tableau V.13: Les paramètres calculés à partir du modèle Bohart et Adams pour OG.

Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	F (mL.min ⁻¹)	OG-CAG Organosorb 10			OG-CAG noyaux d'olive		
			N ₀ (mg.mL ⁻¹)	K _{AB} ×10 ⁻⁴ (L/min.mg)	R ²	N ₀ (mg.mL ⁻¹)	K _{AB} ×10 ⁻⁴ (L/min.mg)	R ²
3	50	6	19,5	4,50	0,9033	17,0	4,78	0,9532
4	50	6	23,9	3,24	0,9603	21,2	3,72	0,9444
5	50	6	25,9	3,06	0,9802	23,2	2,86	0,9687
3	50	8	18,8	4,86	0,9072	16,7	5,88	0,9450
3	50	10	16,7	7,12	0,9199	15,6	8,16	0,9532
4	50	8	23,2	4,52	0,9698	21,0	4,38	0,9734
4	50	10	22,6	5,08	0,9421	20,8	5,34	0,9385
5	50	8	25,5	3,52	0,9582	22,8	3,60	0,9616
5	50	10	25,1	4,44	0,9603	22,2	5,14	0,9459
3	75	6	21,4	3,55	0,9024	18,9	3,71	0,9392
3	100	6	22,5	2,89	0,9262	20,7	2,71	0,9439
4	75	6	26,1	2,80	0,9272	23,6	2,92	0,9286
4	100	6	28,1	2,36	0,9320	26,2	2,22	0,9089
5	75	6	27,4	2,40	0,9565	26,2	2,21	0,9511
5	100	6	29,5	2,21	0,9430	28,5	2,02	0,9604

V.3.3.2. Modèle de Thomas

Les paramètres de modélisation ainsi que les résultats sont rassemblés dans les tableaux (V.14 à V.16). La largeur du front d'adsorption nécessite un temps important pour atteindre à l'équilibre dans les couches de garnissage, l'augmentation de la hauteur du lit augmente la capacité d'adsorption et diminue la constante d'adsorption (K_{TH}). Les valeurs de la quantité adsorbée sous différentes conditions montrent que l'augmentation du débit d'alimentation diminue la capacité d'adsorption du BM, VM et l'OG et augmente la constante d'adsorption (K_{TH}). L'augmentation de la concentration initiale augmente la capacité d'adsorption et diminue la constante d'adsorption (K_{TH}), la variation de la concentration du BM de 100 à 200 mg.L⁻¹ entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption de 27,3 à 60,0 et 28,9 à 57,3 mg.g⁻¹, et diminution de la constante d'adsorption (K_{TH}) de ($5,38 \times 10^{-4}$ à $1,70 \times 10^{-4}$ et $4,62 \times 10^{-4}$ à $1,81 \times 10^{-4}$ L.min⁻¹.mg⁻¹) pour le CAG Organosorb10 et à base des noyaux d'olive respectivement. Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont supérieurs à 0,90 donc le modèle de Thomas décrit également bien la totalité des courbes de percée du BM, VM et l'OG sur les deux CAGs étudiés. Ces résultats montrent que le modèle de Thomas est représentatif de notre système. En comparant la quantité d'adsorption en système batch et en colonne, les valeurs en système batch sont généralement plus grandes que celles en colonne. L'équilibre de l'adsorption (saturation de la colonne) n'est pas atteint au moment du bilan matière.

Tableau V.14: Les paramètres calculés à partir du modèle Thomas pour BM.

Modèle de Thomas			BM-CAG Organosorb 10			BM-CAG noyaux d'olive		
Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	F (mL.min ⁻¹)	q ₀ (mg.g ⁻¹)	K _{TH} ×10 ⁻⁴ (L.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	R ²	q ₀ (mg.g ⁻¹)	K _{TH} ×10 ⁻⁴ (L.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	R ²
2	100	3	27,3	5,38	0,9754	28,9	4,62	0,9653
3	100	3	40,7	3,28	0,9575	38,5	3,57	0,9612
4	100	3	57,4	2,12	0,9468	54,0	2,44	0,9533
4	100	4	55,6	2,72	0,9427	53,9	3,17	0,9506
4	100	5	55,5	3,09	0,9147	51,5	3,99	0,9535
3	100	4	40,3	4,32	0,9233	36,9	4,41	0,9068
3	100	5	38,7	5,04	0,9234	36,0	5,76	0,9538
2	100	4	27,0	6,54	0,9842	28,4	6,12	0,9393
2	100	5	25,8	7,90	0,9732	26,4	7,40	0,9502
4	150	3	58,8	1,95	0,9243	55,4	2,25	0,9531
4	200	3	60,0	1,70	0,9195	57,3	1,81	0,9580
3	150	3	43,8	2,81	0,9057	45,0	2,68	0,9708
3	200	3	46,2	2,39	0,9645	46,0	2,40	0,9717
2	150	3	29,8	4,77	0,9508	33,5	4,18	0,9271
2	200	3	30,0	3,80	0,9482	35,6	3,30	0,9484

Tableau V.15: Les paramètres calculés à partir du modèle Thomas pour VM.

Modèle de Thomas			VM-CAG Organosorb 10			VM-CAG noyaux d'olive		
Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	F (mL.min ⁻¹)	q ₀ (mg.g ⁻¹)	K _{TH} ×10 ⁻⁴ (L.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	R ²	q ₀ (mg.g ⁻¹)	K _{TH} ×10 ⁻⁴ (L.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	R ²
5	150	3	36,1	2,15	0,9712	27,4	2,29	0,9921
6	150	3	44,4	1,55	0,9849	33,2	1,95	0,9855
7	150	3	47,5	1,51	0,9851	43,1	1,49	0,9894
7	150	4	43,6	1,77	0,9901	37,9	2,06	0,9785
7	150	5	41,9	2,01	0,9727	35,4	2,33	0,9558
6	150	4	38,7	2,15	0,9829	33,5	2,21	0,9959
6	150	5	36,2	2,33	0,9818	30,9	2,45	0,9844
5	150	4	32,4	2,69	0,9712	25,8	2,72	0,9900
5	150	5	27,9	3,23	0,9802	20,3	3,67	0,9770
7	100	3	40,3	1,91	0,9882	36,9	1,99	0,9912
7	200	3	51,1	1,25	0,9716	47,4	1,25	0,9722
6	100	3	35,7	2,16	0,9911	34,2	2,11	0,9950
6	200	3	46,4	1,33	0,9868	37,5	1,58	0,9743
5	100	3	34,3	2,32	0,9858	23,4	2,96	0,9973
5	200	3	36,7	1,72	0,9624	28,4	1,91	0,9907

Tableau V.16: Les paramètres calculés à partir du modèle Thomas pour OG.

Modèle de Thomas			OG-CAG Organosorb 10			OG-CAG noyaux d'olive		
Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	F (mL.min ⁻¹)	q ₀ (mg.g ⁻¹)	K _{TH} ×10 ⁻⁴ (L.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	R ²	q ₀ (mg.g ⁻¹)	K _{TH} ×10 ⁻⁴ (L.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	R ²
3	50	6	27,6	8,04	0,9907	25,7	8,20	0,9665
4	50	6	38,9	4,70	0,9874	34,7	5,70	0,9718
5	50	6	44,4	4,08	0,9808	42,4	4,20	0,9665
3	50	8	24,0	10,16	0,9797	23,4	10,44	0,9887
3	50	10	22,6	13,14	0,9952	23,5	12,72	0,9966
4	50	8	37,0	6,70	0,9800	32,5	6,76	0,9665
4	50	10	34,7	8,00	0,9867	30,0	9,24	0,9846
5	50	8	40,8	5,52	0,9799	36,9	5,74	0,9630
5	50	10	40,4	6,08	0,9812	34,0	8,22	0,9825
3	75	6	28,8	6,88	0,9869	26,4	6,60	0,9796
3	100	6	30,2	5,36	0,9848	27,7	4,88	0,9929
4	75	6	39,8	4,44	0,9964	35,7	4,72	0,9920
4	100	6	41,3	3,99	0,9892	36,8	3,96	0,9956
5	75	6	45,9	3,63	0,9918	42,8	3,56	0,9863
5	100	6	46,9	3,32	0,9907	44,2	3,13	0,9855

V.3.3.3. Modèle de Yoon-Nelson

Les valeurs des paramètres Yoon-Nelson (K_{YN} et t_{50}) ont été déterminées à partir de ce modèle par rapport au temps (t) dans diverses conditions de fonctionnement (Tableau V.17, V.18 et V.19). Les valeurs de K_{YN} ont augmenté avec des débits de flux croissants, tandis que les valeurs de t_{50} (temps pour une percée de 50%) ont diminué à mesure que le débit augmentait. L'augmentation de la concentration initiale diminue le temps (t_{50}) pour une percée de 50% et augmente la constante d'adsorption (K_{YN}). Une tendance similaire a été observée lorsque la hauteur du lit fixe a été augmentée (Tableau V.17, V.18 et V.19). Les valeurs de R^2 (coefficients de corrélation) indiquent un bon état dans tous les cas, montrant que le modèle Yoon-Nelson peut être utilisé pour décrire le système d'adsorption des trois colorants sur les deux GACs.

Tableau V.17: Les paramètres calculés à partir du modèle Yoon-Nelson pour BM.

modèle Yoon-Nelson			BM-CAG Organosorb 10			BM-CAG noyaux d'olive		
Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	F (mL.min ⁻¹)	K _{YN} (min ⁻¹)	(min)	R ²	K _{YN} (min ⁻¹)	(min)	R ²
2	100	3	0,0538	99	0,9754	0,0462	101	0,9653
3	100	3	0,0328	222	0,9575	0,0357	201	0,9612
4	100	3	0,0212	418	0,9468	0,0244	376	0,9533
4	100	4	0,0272	303	0,9427	0,0317	281	0,9506
4	100	5	0,0309	242	0,9147	0,0399	215	0,9535
3	100	4	0,0432	165	0,9233	0,0441	144	0,9068
3	100	5	0,0504	127	0,9234	0,0576	113	0,9538
2	100	4	0,0654	74	0,9842	0,0612	74	0,9393
2	100	5	0,0790	56	0,9732	0,0740	55	0,9502
4	150	3	0,0293	285	0,9243	0,0337	257	0,9531
4	200	3	0,0339	218	0,9195	0,0361	200	0,9580
3	150	3	0,0420	160	0,9057	0,0402	157	0,9708
3	200	3	0,0477	126	0,9645	0,0479	120	0,9717
2	150	3	0,0715	72	0,9508	0,0627	78	0,9271
2	200	3	0,0760	55	0,9482	0,0659	62	0,9484

Tableau V.18: Les paramètres calculés à partir du modèle Y-N pour VM.

modèle Yoon-Nelson			VM-CAG Organosorb 10			VM-CAG noyaux d'olive		
Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	F (mL.min ⁻¹)	K _{YN} (min ⁻¹)	(min)	R ²	K _{YN} (min ⁻¹)	(min)	R ²
5	150	3	0,0322	219	0,9712	0,0344	166	0,9921
6	150	3	0,0238	323	0,9849	0,0292	245	0,9855
7	150	3	0,0226	404	0,9851	0,0224	366	0,9894
7	150	4	0,0265	278	0,9901	0,0309	242	0,9785
7	150	5	0,0302	214	0,9727	0,0349	180	0,9558
6	150	4	0,0322	211	0,9829	0,0332	183	0,9959
6	150	5	0,0350	158	0,9818	0,0368	135	0,9844
5	150	4	0,0403	148	0,9712	0,0408	118	0,9900
5	150	5	0,0484	102	0,9802	0,0550	74	0,9770
7	100	3	0,0191	513	0,9882	0,0199	470	0,9912
7	200	3	0,0250	325	0,9716	0,0249	302	0,9722
6	100	3	0,0216	390	0,9911	0,0211	373	0,9950
6	200	3	0,0266	253	0,9868	0,0315	205	0,9743
5	100	3	0,0232	313	0,9858	0,0296	213	0,9973
5	200	3	0,0343	167	0,9624	0,0381	129	0,9907

Tableau V.19: Les paramètres calculés à partir du modèle Y-N pour OG.

modèle Yoon-Nelson			OG-CAG Organosorb 10			OG-CAG noyaux d'olive		
Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	F (mL.min ⁻¹)	K _{YN} (min ⁻¹)	(min)	R ²	K _{YN} (min ⁻¹)	(min)	R ²
3	50	6	0,0402	151	0,9907	0,0410	134	0,9665
4	50	6	0,0235	283	0,9874	0,0285	242	0,9718
5	50	6	0,0204	404	0,9808	0,0210	369	0,9665
3	50	8	0,0508	98	0,9797	0,0522	96	0,9887
3	50	10	0,0657	74	0,9952	0,0636	77	0,9966
4	50	8	0,0335	202	0,9800	0,0338	177	0,9665
4	50	10	0,0400	151	0,9867	0,0462	131	0,9846
5	50	8	0,0263	278	0,9799	0,0287	252	0,9630
5	50	10	0,0326	221	0,9812	0,0411	196	0,9825
3	75	6	0,0566	105	0,9869	0,0415	96	0,9796
3	100	6	0,0536	82	0,9848	0,0488	76	0,9929
4	75	6	0,0333	193	0,9964	0,0354	173	0,9920
4	100	6	0,0399	150	0,9892	0,0396	134	0,9956
5	75	6	0,0272	279	0,9918	0,0582	260	0,9863
5	100	6	0,0332	213	0,9907	0,0313	201	0,9855

V.3.3.4. Modèle BDST

Le modèle BDST peut être utilisé pour analyser les courbes de percée. Le modèle BDST est un modèle simple reliant le temps de percée (t_b) à la hauteur de la colonne (Z) en termes des concentrations opératoires et des paramètres d'adsorption. L'équation (II.11) de Hutchins a été appliquée aux données de nos expériences réalisées à différentes hauteurs d'adsorbant.

Lors de ces expériences, la valeur du temps de service a été relevée et étudiée : t_b qui correspond à la concentration de l'effluent à la sortie de la colonne prise égale à 5% de la concentration initiale. Nous avons représenté sur les figures V.65 à V.70, la variation du temps t_b en fonction de la hauteur Z de remplissage de la colonne. Nous obtenons des droites en accord avec l'équation de Hutchins avec un très bon coefficient de corrélation : ($R^2 > 0,97$), ce qui montre que les résultats obtenus sont bien représentatifs de l'équation de Hutchins. A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, nous pouvons déduire les paramètres N_0 , k_a et Z_0 . Les résultats sont consignés dans les tableaux (V.20 à V.22).

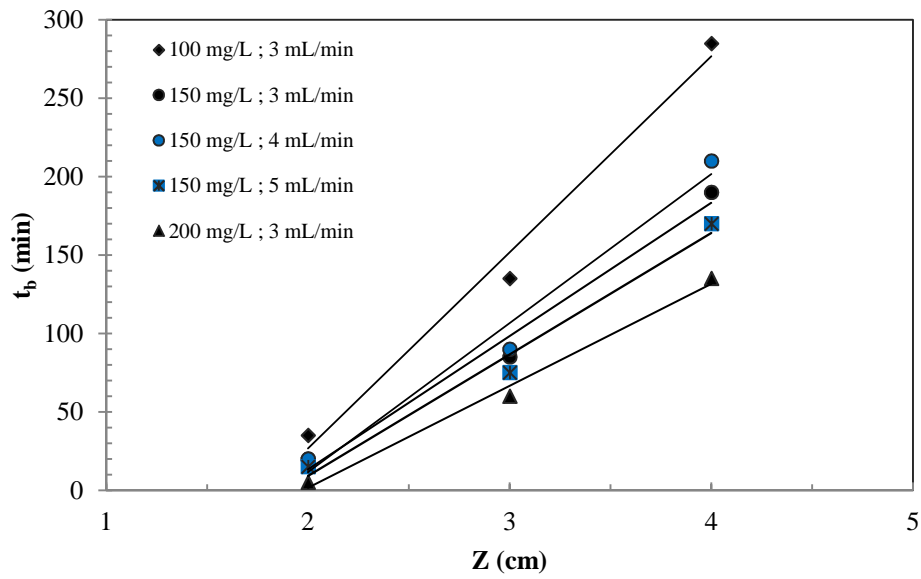


Figure V.65 : Modèle BDST pour le BM sur le CAG issu des noyaux d'olive

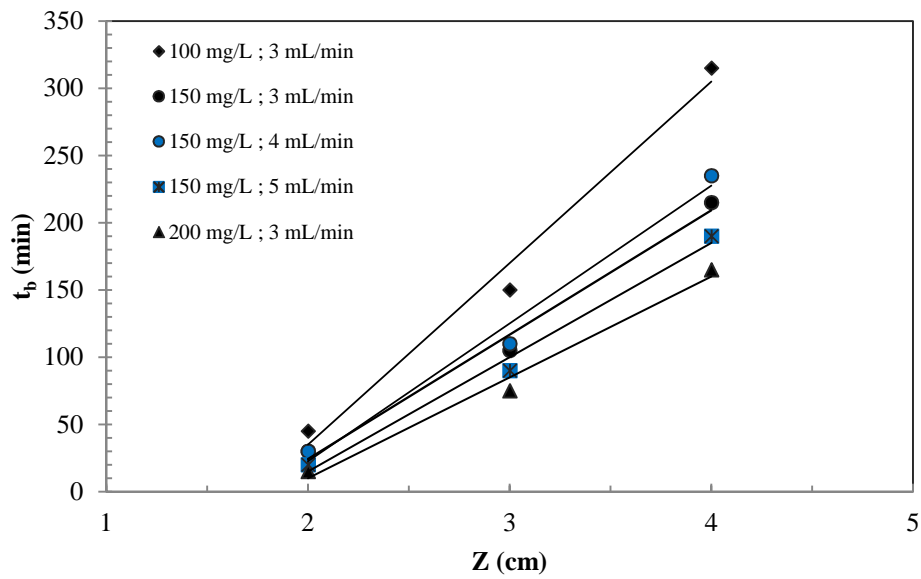


Figure V.66 : Modèle BDST pour le BM sur le CAG Organosorb 10

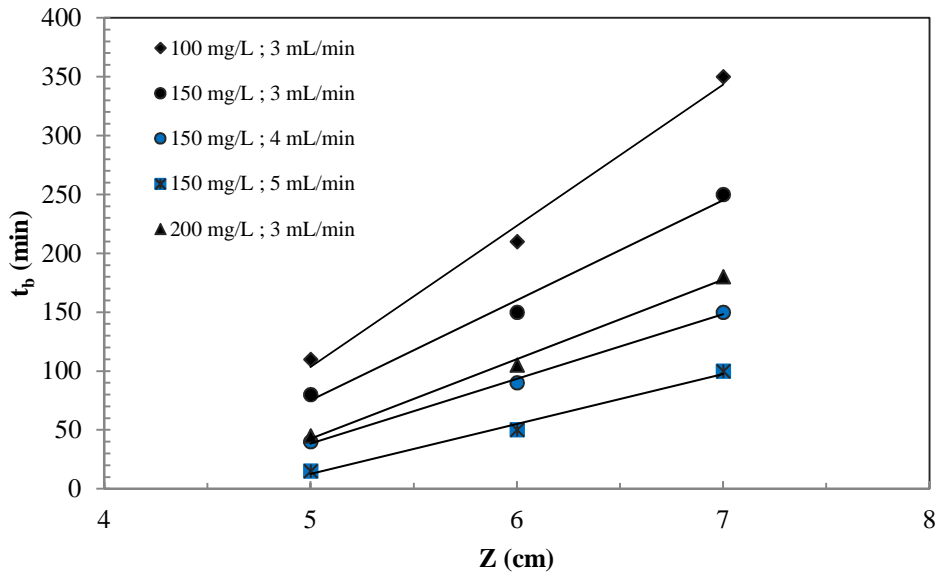


Figure V.67 : Modèle BDST pour le VM sur le CAG issu des noyaux d'olive

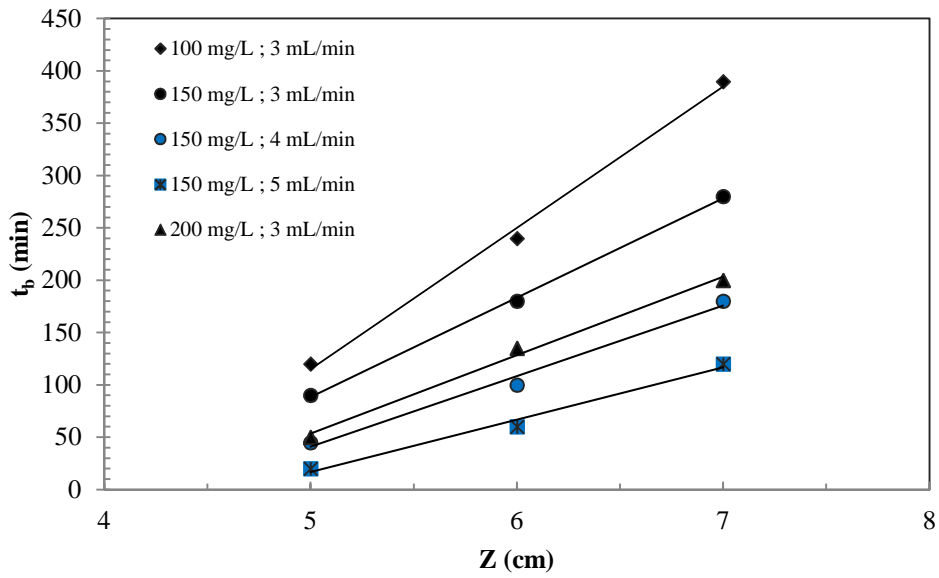


Figure V.68 : Modèle BDST pour le VM sur le CAG Organosorb 10

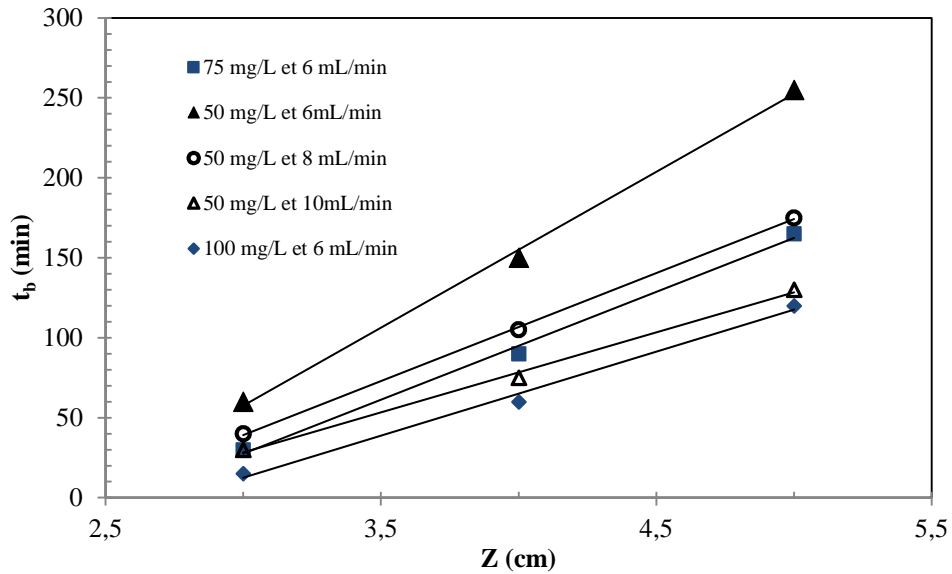


Figure V.68 : Modèle BDST pour l'OG sur le CAG issu des noyaux d'olive

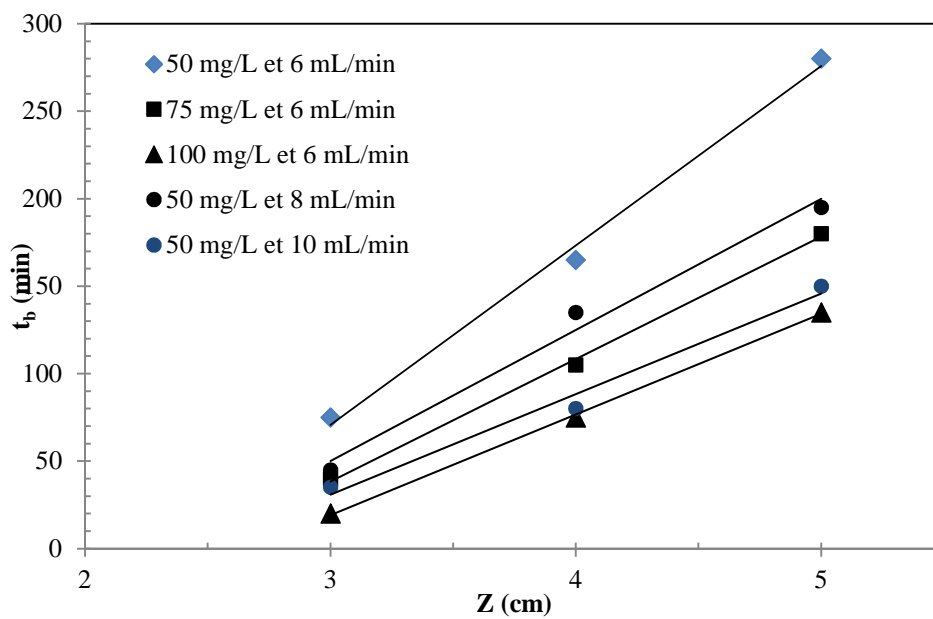


Figure V.69 : Modèle BDST pour l'OG sur le CAG Organosorb 10

D'après les calculs suivant le modèle BDST, nous avons constaté que la capacité d'adsorption sur un lit fixe pour le CAG commercial est supérieure à celle de CAG à base des noyaux d'olive avec toutes les conditions de procédé (débit et concentration). Avec une augmentation du débit d'alimentation de 3 à 5 mL.min⁻¹ le temps de percée (t_b) diminue de 285 à 170 min pour le BM sur le CAG issu des noyaux d'olive et de 315 à 190 min pour CAG Organosorb 10. Cette diminution est en accord avec les courbes de percée obtenues.

Le temps de percée change significativement avec le changement de concentration initiale, on constate une diminution de temps de percée pour les deux charbons actifs préparé et commercial (organosorb 10), les mêmes remarques ont été faites pour le VM et OG. La capacité d'adsorption avec un débit de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est meilleure pour les deux CAGs à base des noyaux d'olive et commercial que celle avec des débits de 4 et $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Une capacité satisfaisante pour l'adsorption du VM a été obtenue pour une concentration initiale de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sur les deux CAGs et avec une concentration de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ concernant l'OG. La variation de la concentration du bleu de méthylène a donné une capacité d'adsorption bénéfique pour le CAG issu des noyaux d'olive à une concentration de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et un débit de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour une même concentration utilisée, l'augmentation de la constante cinétique d'adsorption adsorbat-adsorbant (k_a) engendre l'augmentation des débits. La constante cinétique (k_a) diminue avec l'augmentation des concentrations pour les trois colorants sur les deux CAGs avec un même débit d'alimentation. On remarque qu'il y a une légère différence de la hauteur critique de lit fixe avec la variation des débits. La hauteur critique de lit fixe (Z_0) (qui correspond à la hauteur minimale du lit d'adsorbant pour que la concentration de l'effluent de sortie dès le départ soit égale à 5% de la concentration initiale de l'effluent donc au temps $t = 0$) pour le CAG Organosorb10 est plus petite que le CAG à base des noyaux d'olive. Le temps de percée où le front de saturation apparaît (*breakthrough*) soit t_b , ne dépend que de la hauteur de la colonne pour $Z > Z_0$. Les résultats d'application du modèle BDST pour la prédiction du temps de percée en variant le débit d'écoulement et la concentration, montrent que ce modèle s'applique d'une manière satisfaisante à tous les CAGs étudiés.

Tableau V.20: Les données expérimentales et les paramètres calculés à partir de modèle BDST pour BM.

CAG	F (mL.min ⁻¹)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	t _b (min)			N ₀ (mg.mL ⁻¹)	k _a × 10 ⁻⁴ (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Z ₀ (cm)	R ²
			Z = 2 cm	Z = 3 cm	Z = 4 cm				
Noyaux d'olive	3	200	5	60	135	34,5	1,15	2,0	0,9922
	3	150	20	85	190	33,8	1,25	1,8	0,9819
	3	100	35	135	285	33,2	1,32	1,8	0,9868
	4	100	20	90	210	33,6	1,65	1,9	0,9774
	5	100	15	75	170	34,3	2,02	1,9	0,9833
Organosorb 10	3	200	15	75	165	38,5	1,05	1,9	0,9868
	3	150	30	105	215	36,8	1,22	1,7	0,9882
	3	100	45	150	315	35,8	1,25	1,7	0,9838
	4	100	30	110	235	36,3	1,61	1,8	0,9842
	5	100	20	90	190	37,6	1,90	1,8	0,9897

Tableau V.21: Les données expérimentales et les paramètres calculés à partir de modèle BDST pour VM.

CAG	F (mL.min ⁻¹)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	t _b (min)			N ₀ (mg.mL ⁻¹)	k _a × 10 ⁻⁵ (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Z ₀ (cm)	R ²
			Z=5cm	Z=6cm	Z=7cm				
noyaux d'olive	3	100	110	210	350	31,8	5,93	4,1	0,9908
	3	150	80	150	250	33,8	5,61	4,1	0,9897
	3	200	45	105	180	35,8	4,99	4,4	0,9959
	4	150	40	90	150	29,2	8,29	4,3	0,9973
	5	150	15	50	100	28,2	9,81	4,7	0,9897
Organosorb 10	3	100	120	240	390	35,8	5,26	4,1	0,9959
	3	150	90	180	280	37,8	5,08	4,1	0,9991
	3	200	50	135	200	35,8	4,58	4,3	0,9941
	4	150	45	100	180	35,8	6,62	4,4	0,9887
	5	150	20	60	120	33,2	8,41	4,7	0,9868

Tableau V.22: Les données expérimentales et les paramètres calculés à partir de modèle BDST pour OG.

CAG	F (mL.min ⁻¹)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	t _b (min)			N ₀ (mg.mL ⁻¹)	k _a × 10 ⁻⁴ (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Z ₀ (cm)	R ²
			Z=3 cm	Z=4 cm	Z=5 cm				
noyaux d'olive	6	50	60	150	255	25,9	2,51	2,4	0,9980
	6	75	30	90	165	26,9	2,24	2,6	0,9959
	6	100	15	60	120	27,9	2,03	2,8	0,9932
	8	50	40	105	175	23,9	3,61	2,4	0,9995
	10	50	30	75	130	22,1	4,84	2,4	0,9967
Organosorb 10	6	50	75	165	280	27,2	2,49	2,3	0,9951
	6	75	40	105	180	27,9	2,29	2,5	0,9983
	6	100	20	75	135	30,5	1,92	2,7	0,9994
	8	50	45	135	195	26,5	3,37	2,3	0,9868
	10	50	35	80	150	25,4	4,16	2,5	0,9845

CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude avait pour objectif, l'application du charbon actif granulé (CAG) à base des noyaux d'olive préparé au laboratoire et commercial (Organosorb10) dans l'adsorption du bleu de méthylène, du vert de malachite et de l'Orange G par deux procédés discontinu et continu (lit fixe) pour l'évaluation de la capacité d'adsorption de ces deux supports.

La première partie a consisté en la préparation d'un charbon actif à partir des noyaux d'olive par la méthode d'activation chimique en deux étapes, le traitement avec un agent chimique (H_3PO_4 à 50 %), puis chauffage à température 750 °C au moyen de vapeur d'eau afin de réaliser une gamme de diamètre de CAG [0,5 - 1,0] mm.

La deuxième partie était d'étudier la caractérisation des charbons actifs à base des noyaux d'olive préparé et Organosorb10 commercial par la détermination de l'indice d'iode qui est un paramètre important pour juger la microporosité, le pH_{PCZ} , la méthode de spectroscopie infrarouge IR, la méthode de Boehm pour identifier les groupements fonctionnels, la surface BET, la détermination de la surface mésoporeuse par l'isotherme de Langmuir. Les valeurs d'indice d'iode obtenus pour les charbons actifs à base des noyaux d'olive et commercial sont respectivement de 907,4 et 998,6 $mg.g^{-1}$, indiquant ainsi que la microporosité de ces deux charbons est importante au vu les deux valeurs supérieures à 900 $mg.g^{-1}$. La surface accessible déterminée montre que les deux charbons actifs étudiés ont une surface mésoporeuse à peu près similaire, avec une légère différence en faveur du charbon actif commercial, avec une valeur de 240,7 $m^2.g^{-1}$ pour le CAG issu du noyau d'olive et une valeur de 271,4 $m^2.g^{-1}$ pour le CAG commercial. La surface spécifique BET est similaire (1031,5 et 1029,2 $mg.g^{-1}$) respectivement pour les deux CAGs issu des noyaux d'olive et Organosorb10. La troisième partie consistait en l'étude du comportement du phénomène d'adsorption des trois colorants sur les deux charbons actifs granulés préparé et commercial pour les deux processus discontinu (batch) et continu (lit fixe) :

Concernant l'adsorption en discontinu, le modèle de Langmuir a décrit convenablement l'adsorption des trois colorants pour tous les adsorbants étudiés mieux que le modèle de Freundlich.

L'étude de l'adsorption du Bleu de méthylène, du Vert de malachite et de l'Orange G montre que la capacité d'adsorption a atteint respectivement 107,4 ; 108,69 et 103,09 $mg.g^{-1}$ dans le cas du CAG issu des noyaux d'olive et 121,2 ; 121,95 et 109,89 $mg.g^{-1}$ pour le CAG Organosorb10 commercial.

Conclusion Générale

L'adsorption du bleu de méthylène et du vert de malachite aussi que de l'Orange G a été étudiée en mode dynamique.

Pour une même concentration et pour un même débit, le temps de percée et de saturation augmentent avec l'augmentation de la hauteur du lit.

Les modèles de Bohart-Adams, de Thomas, de Yoon-Nelson et de BDST ont été appliqués aux données expérimentales obtenues à partir des études dynamiques réalisées sur lit fixe pour prévoir les courbes de percée. Tous les modèles sont en général bien simulés pour décrire la totalité (Thomas et Yoon-Nelson) ou une partie (Bohart-Adams) des courbes de percée du bleu de méthylène et du vert de malachite et de l'Orange G sur les deux CAGs, issu des noyaux d'olive et Organosorb10.

REFERENCES

- [1] J.F. Pankow, Aquatic chemistry concepts. *Chelsea Michigan-USA: Lewis Publishers*, (1991) 673.
- [2] W. Stumm, Chemistry of solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water interface in Natural Systems, *John Wiley & Sons, Inc, New York*. (1992)
- [3] N. Zaghbani, A. Hafiane, M. Dha, Rétention du rouge congo par ultrafiltration, *lèrés Journées Nationales sur le Traitement et le Dessalement des Eaux, Tunisie* (2006).
- [4] R. Han, Y. Wang, W. Yu, W. Zou, J. Shi, H. Liu, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 713–718.
- [5] P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, E. S. Upatham, Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environ. Pollut.*, 125(3) (2003) 385-392.
- [6] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju, Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents, *J. of Envir. Chem. Engin.*, 1 (2013) 629-641.
- [7] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan, Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons, *Flui. Phas. Equil.*, 317 (2012) 9-14.
- [8] 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 Doctorat, Université Mentouri Constantine*, (2010).
- [9] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon*, 39 (2001) 1103-1116.
- [10] M. Berrios, M. Martin, A. Martin, Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012) 780-784.
- [11] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marin, D. Fairén- Jiménez, C. Moreno-castilla, Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones, *Microporous Mesoporous Mater.*, 92 (2006) 64-70.

References

- [12] M. Benallou Benzekri, N. Benderdouche, B. Bestani, N. Douara, L. Duclaux, Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes, *J. Mater. Environ. Sci.*, 9 (2018) 272-284
- [13] 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*, 24 (2006)
- [14] A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, *Dyes Pigments*, 76 (2008) 282 -289.
- [15] A.N.A. El-Hendawy, S.E. Samara, B.S. Girgis, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects.*, 180 (2001) 209-221.
- [16] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70 (2003) 779-784.
- [17] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos, Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach, *Chem. Eng. J.*, 189 (2012) 148-159.
- [18] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄, *J. Hazard. Mater.*, B119 (2005) 189-194.
- [19] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, 87 (2008) 3278-3285.
- [20] M. Valix, W.H. Cheung, G. McKay. Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, 56 (2004) 493-501.
- [21] O. Yunus, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *J. Hazard. Mater.*, B 137 (2006) 1719-1728.
- [22] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, L. Duclaux. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1203-1212.

References

- [23] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chem. Eng. J.*, 174 (2011) 117-125.
- [24] R. Han, Y. Wang, X. Zhao, Y. Wang, F. Xie, J. Cheng, M. Tang, Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves, *Desalination*, 245 (2009) 284-297.
- [25] O. Hamdaoui, Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns, *Journal of Hazardous Materials B*, 138 (2006) 293-303.
- [26] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 8-17
- [27] W. Zhang, L. Dong, H. Yan, H. Li, Z. Jiang, X. Kan, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 429- 436
- [28] R.S. Juang, F.C. Wu, R.L. Tseng, The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions, *Environ. Technol.*, 18 (1997) 525-531.
- [29] G. McKay, J. F. Porter, G. R. Prasad, The Removal of Dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-cost Materials, *Water Air Soil Pollut.*, 114 (1999) 423-438.
- [30] A. Pacault, Les carbones, *Masson et Cie, Paris* (1965).
- [31] R. C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New- York. (1988).
- [32] E. A. Flood, The Solid-Gas Interface, *Marcel Dekker INC*, New-York. (1967).
- [33] B. Bestani, Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique, *Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem*, (2005).
- [34] J. Liu, B. Liu, C. Wang, Z. Huang, L. Hu, X. Ke, L. Liu, Z. Shi, Z. Guo, Walnut shell – Derived activated carbon: Synthesis and its application in the sulfur cathode for lithium–sulfur batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 718 (2017) 373-378.
- [35] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [36] S. Wang, S. Gao, Y. Tang, L. Wang, D. Jia, L. Liu, Facile solid-state synthesis of

References

- highly dispersed Cu nanospheres anchored on coal-based activated carbons as an efficient heterogeneous catalyst for the reduction of 4-nitrophenol, *Journal of Solid State Chemistry*, 260 (2018) 117-123.
- [37] M. Ouhammou, L. Lahnine, S. Mghazli, N. Hidar, M. Bouchdoug, A. Jaouad, L. Mandi, M. Mahrouz, Valorisation of cellulosic waste basic cactus to prepare activated carbon, *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, (2017).
- [38] H.Teng, S.C.Wang, Preparation of porous carbons from phenol formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* 38 (2000) 817-824.
- [39] L. Li, S. Liu, T. Zhu, Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B, *Journal of Environmental Sciences*, 22 (2010) 1273-1280.
- [40] A.Min, A.T.Harris, Influence of carbon dioxide partial pressure and fluidization velocity on activated carbons prepared from scrap car tyre in a fluidized bed, *Chemical Engineering Science*, 24 (2006) 8050-8059.
- [41] J. Li, X. Xing, J. Li, M. Shi, A. Lin, C. Xu, J. Zheng, R. Li, Preparation of thiol-functionalized activated carbon from sewage sludge with coal blending for heavy metal removal from contaminated water, *Environmental Pollution*, 234 (2018) 677-683.
- [42] L. B. Khalil, Porosity Characteristics of Chars Derived from Different Lignocellulosic Materials, *Adsorption Sci. and Technol.*, 17 (1999) 729-739.
- [43] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, *Carbon* 32 (1994) 693-702.
- [44] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete, A comparison of the porous texture of two CO₂ activated botanic materials, *Carbon* 23 (1985) 19-24.
- [45] J. Laine, A. Calafat, Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. *Carbon* 29 (1991) 949-953.
- [46] H.M. Mozammel, O. Marsahiro, B. SC, Activated charcoal from coconut shell using ZnCl₂ activation. *Biomass and Bioenergy* 22 (2002) 397-400.
- [47] F.J. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: An overview. *Carbon* 30 (1992) 1111-1118.

References

- [48] M.Ahmadena, W.E. Marshall, R.M. Rao, Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge, *LSU Ag. Center Bulletin*, 809 (2001).
- [49] C. Qing, X. Ke-Chang, L.Yong-Kang, B. Wei-Ren, Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 110-115.
- [50] K. M. Kifuani, W. M. Mukana, V. Noki, E. Musibono, P. Nzuzi, Adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales : préparation et caractérisation du charbon actif, *Revue Congolaise des Science Nucléaire*, 20 (2004) 216-223.
- [51] J.M. Haguenoer, D. Furon, Toxicologie et hygiène industrielles, *Tome 10, paris*, 1983
- [52] M.M. Tang, Roger Bacon, Carbonization of cellulose fibers - I. Low temperature pyrolysis, *Carbon*, 2 (1964) 211-220.
- [53] W. M. Mukana, K. M. Kikuani, Préparation des charbons actifs à partir des sciures de bagasse de canne à sucre, des bois de Ntola et lifaki imprégnés dans des solutions de soude caustique, *Rev. Cong. Sci. Nucl.*, 16 (2000) 84-92.
- [54] S. Karagoza, T. Tayb, S. Ucara, Murat Erdemb. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 6214-6222.
- [55] E. Tertre, Adsorption de Cs^+ , Ni^{2+} et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*, (2005).
- [56] B. Acemioglu, Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *J. Colloid Interface Sce.*, 274 (2004) 371-379.
- [57] P.K.Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes pigments*, 56 (2003) 239-249.
- [58] F. Rodriguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36 (1998) 159-175.
- [59] K.S.W. Sing & al, Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [60] O. Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, *Thèse, Université de limoges*, (2003).

References

- [61] J.F.W Herschel, Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the Sun, *Philos. Trans. Roy. Soc. Lon.*, 90 (1800) 284-292
- [62] A.W. Verla, M. Horsfall, E.N. Verla, A.I. Spiff, O.A. Ekpete, Preparation and Characterization of Activated Carbon from fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* Hook. F) seed shell, *Asian Journal of Natural & Applied Sciences*, 1(3) (2012)39-50.
- [63] K. Sun, J.C. Jiang, Preparation and characterization of activated carbon from rubber seed shell by physical activation with steam, *Biomass Bioenerg.*, 34(4) (2010) 539-544.
- [64] M. Sido-Pabyam, M. Gueye, J. Blin, E. Some, Valorisation de résidus de Biomasse en charbons actifs – Tests d’efficacité sur des bactéries et dérivés de pesticides. *Revue Sud Sciences et Technologies*, 17 (2009) 65-73.
- [65] M.Goyal, S.Singh, R.C. Bansal, Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solutions by surface modified activated carbons, *Carbon Science*. 5 (2004) 170-179.
- [66] G. Hermosilla-Lara, Stockage de l’hydrogène par adsorption sur charbon actif : Etude des effets thermiques lors de la charge dynamique d’un réservoir à lit fixe adsorbant, *Thèse doctorat Université Joseph Fourier - Grenoble 1*(2007).
- [67] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances I: Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemistry Society*, 73 (1951) 373 - 380.
- [68] E. Dimotakis, M. Cal, J. Economy, M. Rood, S. Larson, Water vapor adsorption on chemically treated activated carbon cloths, *Chemistry of materials*, 7(1995) 2269-2272.
- [69] H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon black and other carbon *Carbon* 32(1994), 759-769.
- [70] J.H. Khur, J.D. Robertson, C.J. Lafferty, A.S. Wong, N.D. Stalnaker, Ion exchange properties of a western Kentucky low-rank coal, *Energy and Fuels*, 11(1997) 323-326.
- [71] M.Voll, H. P. Boehm, Basische oberflächenoxide auf Kohlenstoff-III. Aktiver wasserstoff und polare adsorptionszentren, *Carbon*, 9(1971) 473-481.
- [72] H. Boehm, Chemical Identification of Surface Groups. *Academic Press*, (1966) 179-274.
- [73] C.H. Tessmer, R.D. Vidic, L.J. Uranowski, Impact of Oxygen-Containing Surface Functional Groups on Activated Carbon Adsorption of Phenols. *Environmental Science & Technology*, 31 (1997) 1872-1878.
- [74] B.K. Pradhan, N.K. Sandle, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon* 37 (1999) 1323-1332.

References

- [75] C.A. Toles, W.E. Marshall, M.M. Johns, Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons, *Carbon* 37 (1999) 1207-1214.
- [76] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* 40 (2002) 145-149.
- [77] M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 38 (2000) 1807-1819.
- [78] P. Canizares, M. Carmona, O. Baraza, A. Delgado, M.A. Rodrigo, Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400, *Journal of Hazardous Materials*, 131 (2006) 243-248.
- [79] J. A. Dean, Analytical chemistry handbook, *New York : McGraw-Hill*, (1995) 6- 49.
- [80] A. Talidi. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohammed V – AGDAL, Rabat – Maroc, (2006).
- [81] E. F. Ibañez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de doctorat, Université de Granada, (2002).
- [82] S. T. Gregg et K. W. Sing. Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. Academic press, London, (1977).
- [83] H. Kayser, VI. Über die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur, *Wiedl Ann*, 14 (1881) 450-468.
- [84] J. W. McBain, *Der Mechanismus der Adsorption (Sorption) von Wasserstoff durch Kohlenstoff*, *Z. Physik Chem.*, 38, (1909) 471-497.
- [85] R. M. Barrer. Specificity in physical sorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 21, 415, (1966).
- [86] A. V. Kiselev. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. *Disc. Far. Soc. Intermoleculaire Forces*, 40, 205, (1965).
- [87] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa. Cinétique et catalyse. 1^{ère} édition, Tec et doc, Paris, (1996).
- [88] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu. Mise au point bibliographique : Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann.* 31, (1980) 413-427.
- [89] T. Khafif, C. M. Coste, J. Bastide. Degradation reactions of a carbamate herbicide, effect of soil factors. *J. Environ. Sci. Health B*, 17, (1982) 153-170.

References

- [90] J. H. Smelt, M. Leistra. Conversion of Metham-sodium to methyl Isothiocyanate and Basic Data on the Behaviour of Méthyl Isothiocyanate in soil. *Pestic. Sci.*, 5, (1974) 401-407.
- [91] H. Freundlich, Uber die Adsorption in Losungen. *Z. Physik. Chem.*, 57, (1907) 385-470.
- [92] L. Gicquel, D. Wolbert, A. Laplanche, Adsorption de l'atrazine par charbon actif en poudre: Influence des matières organiques et minérales dissoutes des eaux naturelles, *Environmental Technology*, 18(5) (1997) 467-478
- [93] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of American Chemistry Society*, 60 (1938) 309-319.
- [94] F. Nemchi, Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines, *Thèse doctorat, Université de Mostaganem*, (2012).
- [95] A. Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, *Thèse doctorat, Université de Boumerdes*, (2012).
- [96] N. Pekel, N. Sahiner, O. G ven, Development of new chelating hydrogels based on N-vinyl imidazole and acrylonitrile, *Radiation Physics and chemistry*, 59, (2000) 485-491.
- [97] A. Zoulalian, Transfert de matières et de chaleur au sein des adsorbants, *Technique de l'ingénieur N° (J 1302-1)*.
- [98] N. A. M. Besseling, Theory of Hydratation Forces between Surfaces, *Langmuir*, 3 (1997) 2113 – 2122.
- [99] J. Bontoux, Introduction à l'étude des eaux douces, eaux naturelles, eaux usées, eaux de boissons qualité et santé, 2ème édition entièrement revue et complétée, *Edition CEBE DOC, Apr, liège*, (1993).
- [100] C.M. Creangă, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). *Thèse Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse*, (2007).
- [101] Pierre le Cloirec. Adsorption en traitement de l'air. *Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement*, (2000) G1 770-7.
- [102] M. Sahel, O. Ferrando-Dusart, Adsorption dynamique en phase liquide sur Charbon Actif : comparaison et simplification de différents modèles, *Revue des Sciences de l'Eau*, 6(1), (1993) 63-80.
- [103] N. Tufenkji, M. Elimelech, Deviation from the Classical Colloid Filtration Theory in the Presence of Repulsive DLVO Interactions, *Langmuir*, 20 (2004) 10818 – 10828

References

- [104] S. Gupta, B.V. Babu, Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies, *Chem. Eng. J.*, 150 (2009) 352-365.
- [105] C. Jeon, K.H. Park, Adsorption and desorption characteristics of mercury (III) ions using aminated chitosan bread, *Water Res.*, 39 (2005) 3938-3944.
- [106] R. Dejardins, Le traitement des eaux, 2^{ème} édition, *Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal*, (1997).
- [107] R. Perrin, J. Pscharff, Chimie industrielle, 2^{ème} Edition Dunod, Paris, (1999).
- [108] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non Destructive Testing, 15-21 October, Rome (2000).
- [109] L.Yao-Tung, C. H. Weng, F. Y. Chen, Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, *Separation and Purification Technology*, 64 (2008) 26-30.
- [110] P. Griess, Vorlaufige Notiz uber die Einwirkung von salpetriger Saure auf amidinitro- und aminitrophenyl-saure, *Liebigs Ann.*, 106 (1858) 123.
- [111] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Chemisorption of phenols and acids on TiO surface, *Appl. Surf. Sci.*, 167 (2000) 51-58.
- [112] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 158 (2003) 27-36.
- [113] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, 140 (2001) 87-92.
- [114] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15 (1986) 479-491.
- [115] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells, *Cancer Res.*, 39 (1979) 4412-4417.

References

- [116] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture DNA repair assays, *Environ. Mutagen.*, 7 (1985) 101-120.
- [117] J. Shore, in Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties, Vol.1 : Colorants, J. Shore, Ed., Society of Dyers and Colourists : Bradford, (1990).
- [118] M. Stolte, M. Vieth, Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the endoscopist can (and must), *Acta Endosc.*, 31 (2) (2001) 125–130.
- [119] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, The role of intraoperative cystoscopy in prolapse and incontinence surgery, *Am. J. Obstet. Gynecol.*, 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [120] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology, *Pharmacol. Rev.*, 43 (1991) 109–142.
- [121] N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, 34 (1988) 111-114.
- [122] M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques, *1ère édition*, 1976.
- [123] H. Zollinger, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH (1991).
- [124] P. Servais, La matière organique dans les milieux naturels. *Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 49 (1999).
- [125] J.C. Greene, G.L. Baughman, Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.*, 28 (1996) 23-30.
- [126] L.W. Little, M.A. Chillingworth, in Reports on selected dyes and their effect, *Editor* :, *American Dye Manufacturers Institute*, New York, (1974).
- [127] A.E. Clarke, R. Anliker, Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, *Hutzinger, Editor, Springer-Verlag: Berlin* (1980).
- [128] K. Specht, T. Platzek, Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, *Deut. Lebensm.-Rundsch.*, 91 (1995) 352-359.
- [129] M.A. Brown, S.C. DeVito, Predicting azo dye toxicity, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 23 (1993) 249-324.
- [130] K.T. Chung, G.E. Fluk, A.E. Andrews, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Appl. Environ. Microbio.*, 42 (1981) 641-648.
- [131] T.M. Reid, K.C. Morton, C.Y. Wang, C.M. King, Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/oxidative systems, *Environ. Mutagenicity*, 6 (1984) 705-717.

References

- [132] H.S. Rosenkranz, G. Klopman, Structural basis of the mutagenicity of phenylazoaniline dyes, *Mutat. Res.*, 221 (1989) 217-234.
- [133] H.S. Rosenkranz, G. Klopman, Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis*, 5 (1990) (2) 137-146.
- [134] R.A. Cartwright, Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, *Environ. Health Persp.*, 49 (1983) 13-19.
- [135] K.T. Chung, C.E. Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, *Mutat. Res.*, 277 (1992) 201-220.
- [136] R. Jung, D. Steinle, R. Anliker, A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.*, 30 (1992) 635-660.
- [137] P. Cooper, 'Color in Dye House Effluent, Society of Dyers and Colorists', *Alden Press, Oxford*, (1995).
- [138] C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Lourenço, H. M. Pinheiro, W. Delee, Colour in textile effluents - Sources, measurements, discharge consents and simulation: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74 (11) (1999) 1009-1018.
- [139] E. Fernandez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, *These, Institut de chimie, Université de Granada* (2002).
- [140] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693-697.
- [141] J. Cenens, R.A. Schoonheydt, Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*, 36 (1988) 214-224.
- [142] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storey, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074-8082.
- [143] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa, Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue, *Thieme* (2006)
- [144] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds, *Mutation Research / Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 465 (2000) 11-26.
- [145] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may (1998).

References

- [146] B. P. Cho, T. Yang, L. R. Blankenship, Synthesis and Characterization of N-Demethylated Metabolites of Malachite Green and Leuco malachite Green, *Chemical Research in Toxicology*, 16 (2003) 285–294.
- [147] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, Biodegradability of Azo and Triphenylmethane dyes by *Pseudomonas pseudomallei* 13NA, *Journal of The Society of Dyers and Colourists*, 97 (1981) 166–169.
- [148] R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98 (1982) 101–243.
- [149] J. A. Bumpus, B. J. Brock, Biodegradation of pentachlorophenol by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (1988) 1143–1150.
- [150] W. Azmi, R. K. Sani, U. C. Banerjee, Biodegradation of triphenylmethane dyes, *Enzyme and Microbial Technology*, 22 (1998) 185–191.
- [151] W. Au, S. Parhak, C. J. Collie, T. C. Hsu, Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro, *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 58 (1978) 269–276.
- [152] S. Attouti, Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants, *Thèse doctorat université de Mostaganem*, (2013)
- [153] P. Barriot, V. Danel, Intoxications aiguës en réanimation, *Groupe liaisons S.A. 2^{ème} édition* (1999)
- [154] J.J. Lefrère; Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. *Jhon Libbey Eurotext*, (2000)
- [155] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu, Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 1246- 1252.
- [156] L. W. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari, Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials, *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.
- [157] M. S. U. Rahman, J. I. Han, Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by *Typha angustata* phytomass, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 10(2012) 865–870.

References

- [158] R. Fghire, H. Elbouhali, M. Esshaimi, Khouhaddo : Caractérisation d'un Colorant Naturel, *Mémoire de la licence professionnelle Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc* (2006)
- [159] A. Peters, H. Freeman, Color chemistry. The designant synthesis of organic dyes and pigments, *Elsevier, Amsterdam*, (1991).
- [160] C. Fernandes, V. S. Lalitha, K. V. K. Rao, Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats, *Carcinogenesis*, 12 (1991) 839–845.
- [161] K. V. K. Rao, Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte cultures by malachite green: a new liver tumor promoter, *Toxicology Letters*, 81 (1995) 107–113.
- [162] 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) 55–63.
- [163] K. Kwasniewska, Biodegradation of crystal violet (hexamethyl-p-rosaniline chloride) by oxidative red yeasts, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 34 (1985) 323–330.
- [164] Catalogue chimique d'Aldrich, Aldrich Chemical Company, *Milwaukee, WI, TATSUNIS* (1992).
- [165] Réactifs et produits chimiques Merk, *Germany Frankfurter Stabe*, 250D 64293 (2000).
- [166] J. Lederer, Encyclopédie moderne de l'hygiène alimentaire, tome II 3^{eme} édition *nauwelarts, PARIS* (1986).
- [167] G.W. Ewing, Instrumental Methods of Chemical Analysis, *NY: Mac Graw-Hill.*, (1975).
- [168] W. R. Roy, I. G. Krapae, Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials, *J. Environ. Qual.*, 23 (1994) 549-556.
- [169] J. P. Gao, J. Maguhn, J. Spitzauer, A. Kettrup, Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher Pon (Southern Germany): Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH, *Water Res.*, 32 (1998) 1662-1672.
- [170] M. Dai, The Effect of Zeta Potential of Activated Carbon on the Adsorption of Dyes from Aqueous Solution: I. The Adsorption of Cationic Dyes: Methyl Green and Methyl Violet, *J. Colloid Interface Science*, 164 (1994) 223-228.
- [171] J. Rivera-Utrilla, and M.A. Ferro-Garcia, Study of Cobalt Adsorption From Aqueous Solution on Activated Carbons from Almond Shells, *Carbon*, 25 (1987) 645-652.

References

- [172] S. Attouti, B. Bestani, N. Benderdouche, L. Duclaux, Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algaebased activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents, *Water Res.*, 17 (2013) 3375-3388.
- [173] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent, *Water Res.*, 34 (2000) 927-935.
- [174] A. B. Pérez Marin, M. I. Aguilar, V. F. Meseguer, J. F. Ortuno, J. Saez, M. Lloréns, Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: batch and continuous studies, *Chem. Eng. J.*, 155 (1-2) (2009) 199-206.
- [175] J. Song, W. Zou, Y. Bian, F. Su, R. Han, Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes, *Desalination*, 265(1-3) (2011) 119-125.
- [176] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novelacornbased adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*, 218 (2011) 226-233.
- [177] N. Douara, Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement, *Thèse doctorat, Université de Mostaganem*, (2015).
- [178] K. Agdi, Adsorption et désorption des pesticides en milieu aqueux - Modélisation du phénomène, *Thèse de Doctorale. Université Abdelmalek Essaadi-Tanger*, (2001).
- [179] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.*, 162 (2010) 939-994.
- [180] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, Kineticstudy of brilliant greenadsorption fromaqueous solution onto white ricehuskash, *Journal of Colloid and InterfaceScience*, 409 (2013) 112–122.
- [181] H. Hinderso, S.Ismadji, F.Wicaksana, Mudjijati, N. Indraswati, Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon, *Journal of Chemical Engineering Data*, 46 (2001) 788-791.
- [182] F. Stoeckli, M.V.L. Ramon, C.M. Castilla, Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by Activated Carbons. Described by the Dubinin-Astakhov Equation, *Langmuir*, 17 (2001) 3301-3306.
- [183] A. S. Özcan, A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto acid-activated bentonite, *Journal of colloid and interface Science*, 276 (2004) 39-46.
- [184] G. McKay, M.S. Otterburn, J.A. Aga, Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs, *Water, Air, Soil Pollution*. 24 (1985) 307-322.

References

- [185] A. El Nemr, A. Ola, A. El-Sikaily, A. Khaled, Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, 161(2009) 102-110.
- [186] R. Jain, M. Shrivastava, Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline 000 from an aqueous phase on to coconut-husk, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 549-556.
- [187] F.Colak, N. Atar, A. Olgun, Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kineti, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.*, 150 (2009) 122-130.
- [188] A. Khenifi, Z. Boubarka, F. Sekrane, M. Kameche, Z.Derriche, Adsorption study of an industrial dye by an organic clay, *Adsorption*, 13 (2007) 149-158.
- [189] Z. Boubarka, A. Khenifi, N. Benderdouche, Z. Zoubir, Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 378-385.
- [190] S.Ozcan, A. Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (2004) 39-46.
- [191] P. Lou, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *Watre Reserch*, 44 (2010) 1489-1497.
- [192] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghshereht, G. Michael-Wilson, L. Qing, Anovel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 (2007) 191-199.
- [193] L. Yu, Y.Luo, The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2 (2014) 220-229.
- [194] R. Han, J. Zhang , W. Zou, H. Xiao, J. Shi, L. Hongmin, Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, B133 (2006) 262–268.
- [195] W. Zhang, L. Dong, H. Yan, H. Li, Z. Jiang, X. Kan, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 429- 436

ANNEXE

Tableau V.23: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du BM

C (mg/L)	0	1	2	3	4	5
Abs	0	0,174	0,372	0,533	0,748	0,903

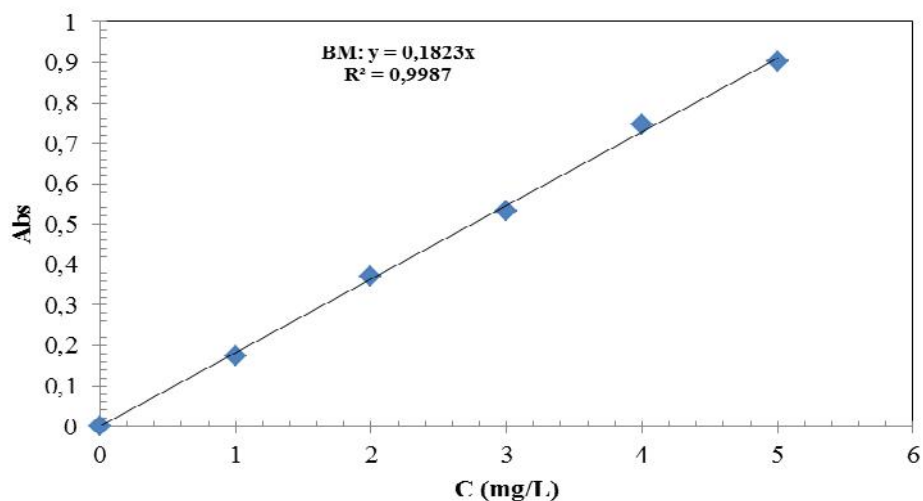


Figure V.71 : Courbe d'étalonnage du BM

Tableau V.24: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du VM

C (ppm)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Abs	0,05	0,119	0,158	0,224	0,2927	0,352	0,4113	0,482	0,5467	0,593

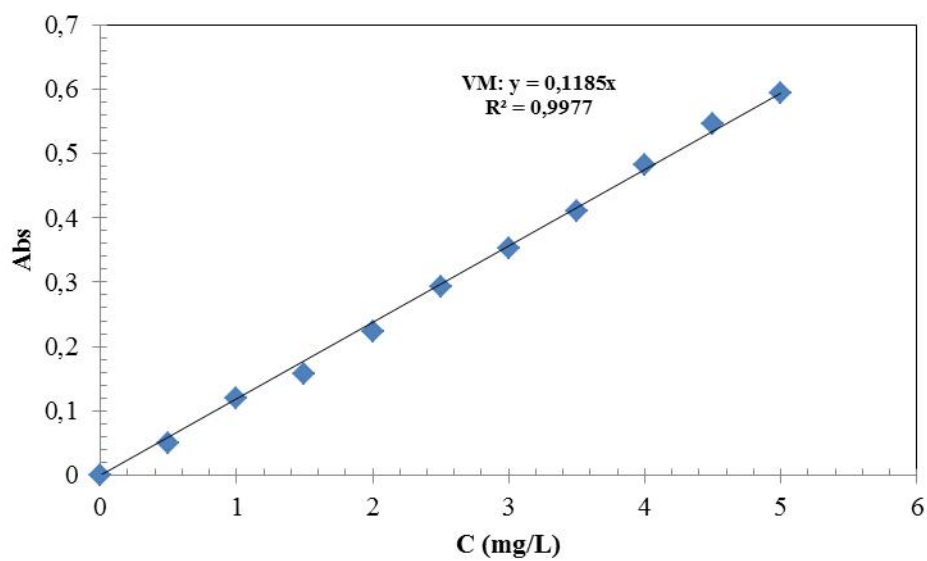


Figure V.72 : Courbe d'étalonnage du VM

Annexe

Tableau V.25: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage de l'OG

C (ppm)	2	4	6	8	10	12	16	20	24	28
Abs	0,05	0,117	0,184	0,274	0,325	0,381	0,524	0,646	0,787	0,922

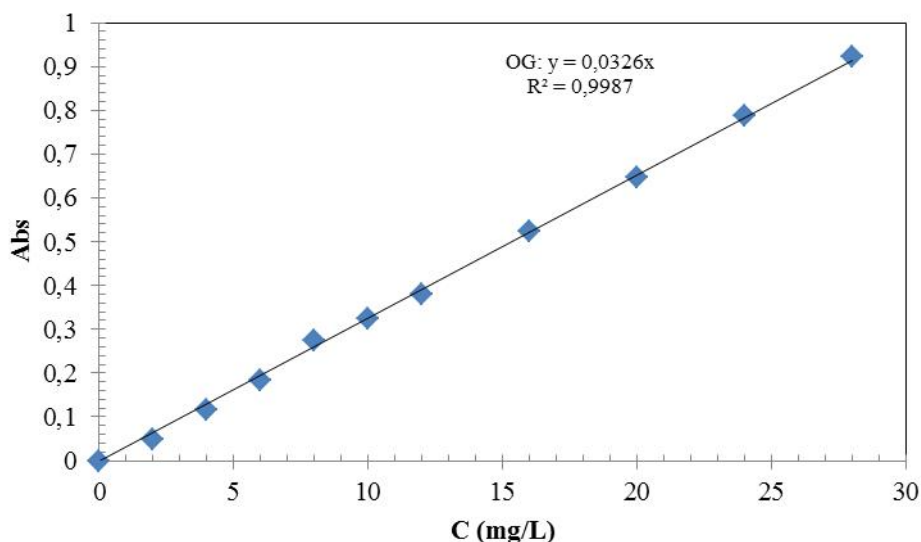


Figure V.73 : Courbe d'étalonnage de l'OG

Tableau V.26 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du BM par CAG à base des Noyaux d'olive et Organosorb 10

t (h)	CAG à base des noyaux d'olive				CAG Organosorb 10			
	C ₀ = 100 mg/L		C ₀ = 200 mg/L		C ₀ = 100 mg/L		C ₀ = 200 mg/L	
	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination
1	29,61	70,39	117,7	41,13	16,1	83,93	68,2	65,92
2	17,24	82,76	78,5	60,75	8,4	91,55	47,2	76,41
3	6,1	93,9	52,7	73,66	1,3	98,72	35,5	82,24
4	0,19	99,81	27,5	86,24	0,6	99,37	14,1	92,94
5	0,25	99,75	27,9	86,03	0,6	99,44	12,1	93,97
6	0,47	99,53	27,1	86,45	0,7	99,3	12,6	93,69
7	0,41	99,59	26,7	86,67	0,7	99,35	13,4	93,28

Annexe

Tableau V.27 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du VM par les deux CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10

t (h)	CAG à base des noyaux d'olive				CAG Organosorb 10			
	C ₀ = 150 mg/L		C ₀ = 200 mg/L		C ₀ = 150 mg/L		C ₀ = 200 mg/L	
	C _{eq} (mg/L)	% élimination	C _{eq} (mg/L)	% élimination	C _{eq} (mg/L)	% élimination	C _{eq} (mg/L)	% élimination
1	147,9	1,4	177,9	11,1	31,9	78,7	63,3	68,4
2	91	39,3	157,1	21,5	44,4	70,4	34,1	83
3	74,5	50,3	137,8	31,1	17,5	88,3	33,6	83,2
4	68,9	54,1	123	38,5	14	90,7	36,1	82
5	54,7	63,5	75,5	62,3	0,4	99,7	9,2	95,4
6	43,5	71	46,2	76,9	4,7	96,9	14,5	92,8
8	46,2	69,2	49,7	75,2	2,7	98,2	12,1	94
10	45,4	69,7	41,7	79,2	0,3	99,8	0,2	99,9
12	20,8	86,1	38,2	80,9	0,7	99,5	0,3	99,9

Tableau V.28 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de l'OG par CAG à base des noyaux d'olive et CAG Organosorb 10

t (h)	CAG à base des noyaux d'olive				CAG Organosorb 10			
	C ₀ = 100 mg/L		C ₀ = 150 mg/L		C ₀ = 100 mg/L		C ₀ = 150 mg/L	
	C _{eq} (mg/L)	% élimination	C _{eq} (mg/L)	% élimination	C _{eq} (mg/L)	% élimination	C _{eq} (mg/L)	% élimination
2	55,21	44,79	118,1	21,27	55,21	44,79	118,1	21,27
4	23,25	76,75	83,13	44,58	23,25	76,75	83,13	44,58
6	14,57	85,43	28,8	80,8	14,57	85,43	28,8	80,8
8	4,69	95,31	12,67	91,55	4,69	95,31	12,67	91,55
10	1,07	98,93	3,65	97,57	1,07	98,93	3,65	97,57
12	1,32	98,68	3,47	97,69	1,32	98,68	3,47	97,69
14	1,2	98,8	3,59	97,61	1,2	98,8	3,59	97,61

Annexe

Tableau V.29 : Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du BM par les CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10

m (g)	CAG noyaux d'olive			CAG Organosorb10		
	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination
0,10	0,542	231,2	22,92	0,454	193,7	35,44
0,15	0,649	138,4	53,85	0,501	106,9	64,38
0,20	0,249	53,1	82,30	0,256	21,8	92,72
0,25	0,102	0,9	99,71	0,123	1,0	99,65
0,30	0,141	1,2	99,60	0,007	0,1	99,98
0,35	0,149	1,3	99,58	0,008	0,1	99,98

Tableau V.30 : Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du VM par les deux CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10

m (g)	CAG à base des noyaux d'olive			CAG Organosorb 10		
	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination
0,10	0,287	46,2	76,9	0,227	36,5	81,7
0,15	0,137	22,1	89,0	0,187	12	94
0,20	0,037	0,2	99,9	0,086	0,6	99,7
0,25	0,145	0,9	99,5	0,071	0,5	99,8
0,30	0,014	0,1	99,9	0,067	0,4	99,8
0,35	0,125	0,8	99,6	0,079	0,5	99,7
0,40	0,062	0,4	99,8	0,062	0,4	99,8

Tableau V.31 : Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination de l'OG par les CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10 avec C₀ = 200 mg/L

m (g)	CAG Noyaux d'Olive			CAG Organosorb 10		
	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination
0,10	0,424	130,06	34,97	0,296	90,8	54,6
0,15	0,185	56,75	71,63	0,867	26,6	86,7
0,20	0,085	2,61	98,7	0,039	1,2	99,4
0,25	0,087	2,67	98,67	0,024	0,74	99,63
0,30	0,082	2,52	98,74	0,029	0,89	99,56

Annexe

Tableau V.32 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du BM par le CAG à base des noyaux d'olive

CAG à base des noyaux d'olive				CAG Organosorb 10			
pH	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination	pH	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination
2,25	0,032	0,27	99,93	2,44	0,083	0,71	99,82
4,26	0,04	0,34	99,91	4,67	0,019	0,16	99,96
6,65	0,019	0,16	99,96	6,65	0,122	1,04	99,74
8,3	0,015	0,13	99,97	9,31	0,068	0,58	99,85
11,00	0,065	0,55	99,86	11,26	0,032	0,27	99,93

Tableau V.33 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du VM par les des CAGs à base des noyaux d'olive et Organosorb 10

pH	CAG à base des noyaux d'olive			CAG Organosorb 10		
	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination
2	0,183	1,2	99,6	0,296	1,9	99,4
3	0,352	2,3	99,2	0,332	2,1	99,3
4	0,309	2	99,3	0,285	1,8	99,4
5	0,265	1,7	99,4	0,255	1,6	99,5
5,5	0,067	0,4	99,9	0,226	1,5	99,5
6	0,301	1,9	99,4	0,208	1,3	99,6
7	0,259	1,7	99,4	0,124	0,8	99,7
9	0,221	1,4	99,5	0,049	0,3	99,9
11	0,286	1,8	99,4	0,297	1,9	99,4

Tableau V.34 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination de l'OG par les des CAGs à base des noyaux d'olive Organosorb 10 (C₀ = 300 mg/L)

pH	CAG Noyaux d'Olive			CAG Organosorb 10		
	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination	Abs	C _{eq} (mg/L)	% d'élimination
2	0,582	35,71	88,1	0,241	73,93	75,36
3	0,086	2,64	99,12	0,964	29,57	90,14
4	0,676	20,74	93,09	0,341	10,46	96,51
5	0,909	55,77	81,41	0,078	2,39	99,2
7,4	0,482	147,85	50,72	0,187	57,36	80,88
9	0,603	184,97	38,34	0,341	104,6	65,13

Annexe

Tableau V.35 : Résultats des isothermes d'adsorption du BM les deux CAGs noyaux d'Olive et Organosorb 10

C ₀	CAG noyaux d'olive			CAG Organosorb 10		
	Abs	C _{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	Abs	C _{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)
300	0,012	0,07	29,99	0,013	0,071	29,99
400	0,234	1,28	39,87	0,029	0,159	39,98
500	0,521	2,86	49,71	0,014	0,077	49,99
600	0,121	0,66	59,93	0,063	0,346	59,97
700	0,411	2,25	69,77	0,014	0,077	69,99
800	0,813	4,46	79,55	0,102	0,560	79,94
900	0,207	28,39	87,16	0,121	16,59	88,34
1000	0,461	63,22	93,68	0,215	29,48	97,05
1100	0,582	79,81	102,02	0,234	32,09	106,79
1200	0,912	125,1	107,49	0,473	64,87	113,51
1300	0,798	218,9	108,11	0,938	128,6	117,14
1400	0,984	269,9	113,01	0,654	179,3	122,06
1500	0,842	461,9	103,81	0,811	222,4	127,76
1600	0,937	514,0	108,60	0,588	322,5	127,75
1700	0,578	634,1	106,59	0,953	522,8	117,72

Tableau V.36 : Résultats des isothermes d'adsorption du VM les deux CAGs noyaux d'Olive et Organosorb 10

C ₀ (mg/L)	CAG noyaux d'olive			CAG Organosorb 10		
	Abs	C _{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	Abs	C _{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)
300	0,352	2,27	37,22	0,089	0,6	37,43
400	0,506	3,26	49,59	0,135	0,9	49,89
500	0,698	4,49	61,94	0,327	2,1	62,24
600	0,876	5,64	74,29	0,525	3,4	74,58
700	0,452	29,10	83,86	0,202	13,0	85,87
800	0,509	65,55	91,81	0,531	34,2	95,73
900	0,724	116,55	97,93	0,593	76,4	102,95
1000	0,563	181,26	102,3	0,779	125,4	109,32
1100	0,823	264,97	104,4	0,643	207,0	111,62
1200	1,071	344,82	106,9	0,874	281,4	114,83
1300	0,675	434,64	108,2	0,551	354,8	118,15
1400	0,845	544,11	107,0	0,667	429,5	121,31
1500	/	/	/	0,809	520,9	122,38

Annexe

Tableaux V.37 : BM/CAG à base des noyaux d'olive à 100 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 4 cm			Z = 3 cm			Z = 2 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,002	0,0	0,00	0,017	0,1	0,00	0,264	1,4	0,01
15	0,004	0,0	0,00	0,036	0,2	0,00	0,493	2,7	0,03
30	0,007	0,0	0,00	0,057	0,3	0,00	0,754	4,1	0,04
45	0,009	0,0	0,00	0,092	0,5	0,01	0,121	6,6	0,07
60	0,011	0,1	0,00	0,145	0,8	0,01	0,187	10,3	0,10
75	0,015	0,1	0,00	0,242	1,3	0,01	0,305	16,7	0,17
90	0,017	0,1	0,00	0,409	2,2	0,02	0,505	27,7	0,28
105	0,029	0,2	0,00	0,504	2,8	0,03	0,751	41,2	0,41
120	0,041	0,2	0,00	0,637	3,5	0,03	0,428	58,7	0,59
135	0,059	0,3	0,00	0,974	5,3	0,05	0,575	78,9	0,79
150	0,093	0,5	0,01	0,144	7,9	0,08	0,689	94,5	0,94
165	0,117	0,6	0,01	0,237	13,0	0,13	0,713	97,8	0,98
180	0,159	0,9	0,01	0,393	21,6	0,22	0,729	100,0	1,00
195	0,193	1,1	0,01	0,619	34,0	0,34	0,729	100,0	1,00
210	0,242	1,3	0,01	0,843	46,2	0,46	0,729	100,0	1,00
225	0,303	1,7	0,02	0,461	63,2	0,63	0,729	100,0	1,00
240	0,364	2,0	0,02	0,559	76,7	0,77	0,729	100,0	1,00
255	0,501	2,7	0,03	0,676	92,7	0,93	0,729	100,0	1,00
270	0,665	3,6	0,04	0,72	98,7	0,99	0,729	100,0	1,00
285	0,982	5,4	0,05	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
300	0,127	7,0	0,07	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
315	0,179	9,8	0,10	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
330	0,253	13,9	0,14	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
345	0,361	19,8	0,20	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
360	0,516	28,3	0,28	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
375	0,695	38,1	0,38	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
390	0,905	49,6	0,50	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
405	0,467	64,0	0,64	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
420	0,587	80,5	0,80	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
435	0,689	94,5	0,94	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
450	0,723	99,1	0,99	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
465	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00

Annexe

Tableaux V.38 : BM/CAG à base des noyaux d'olive à 100 mg.L⁻¹ et 4 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 4 cm			Z = 3 cm			Z = 2 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,003	0,0	0,00	0,039	0,2	0,00	0,368	2,0	0,02
15	0,007	0,0	0,00	0,081	0,4	0,00	0,526	2,9	0,03
30	0,01	0,1	0,00	0,176	1,0	0,01	0,112	6,1	0,06
45	0,015	0,1	0,00	0,292	1,6	0,02	0,204	11,2	0,11
60	0,022	0,1	0,00	0,533	2,9	0,03	0,411	22,5	0,23
75	0,033	0,2	0,00	0,697	3,8	0,04	0,705	38,7	0,39
90	0,042	0,2	0,00	0,951	5,2	0,05	0,431	59,1	0,59
105	0,071	0,4	0,00	0,151	8,3	0,08	0,597	81,9	0,82
120	0,104	0,6	0,01	0,265	14,5	0,15	0,718	98,5	0,98
135	0,136	0,7	0,01	0,496	27,2	0,27	0,729	100,0	1,00
150	0,216	1,2	0,01	0,825	45,3	0,45	0,729	100,0	1,00
165	0,331	1,8	0,02	0,503	69,0	0,69	0,729	100,0	1,00
180	0,415	2,3	0,02	0,637	87,4	0,87	0,729	100,0	1,00
195	0,581	3,2	0,03	0,709	97,2	0,97	0,729	100,0	1,00
210	0,898	4,9	0,05	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
225	0,14	7,7	0,08	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
240	0,205	11,2	0,11	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
255	0,329	18,0	0,18	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
270	0,536	29,4	0,29	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
285	0,841	46,1	0,46	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
300	0,491	67,3	0,67	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
315	0,641	87,9	0,88	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
330	0,718	98,5	0,98	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
345	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00

Annexe

Tableaux V.39 : BM/CAG à base des noyaux d'olive à 100 mg.L⁻¹ et 5 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 4 cm			Z = 3 cm			Z = 2 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,007	0,0	0,00	0,045	0,2	0,00	0,523	2,9	0,03
15	0,013	0,1	0,00	0,108	0,6	0,01	0,907	5,0	0,05
30	0,019	0,1	0,00	0,227	1,2	0,01	0,201	11,0	0,11
45	0,031	0,2	0,00	0,407	2,2	0,02	0,436	23,9	0,24
60	0,048	0,3	0,00	0,613	3,4	0,03	0,848	46,5	0,47
75	0,064	0,4	0,00	0,928	5,1	0,05	0,542	74,3	0,74
90	0,088	0,5	0,00	0,192	10,5	0,11	0,708	97,1	0,97
105	0,119	0,7	0,01	0,459	25,2	0,25	0,729	100,0	1,00
120	0,232	1,3	0,01	0,864	47,4	0,47	0,729	100,0	1,00
135	0,387	2,1	0,02	0,517	70,9	0,71	0,729	100,0	1,00
150	0,574	3,1	0,03	0,676	92,7	0,93	0,729	100,0	1,00
165	0,807	4,4	0,04	0,721	98,9	0,99	0,729	100,0	1,00
180	0,129	7,1	0,07	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
195	0,294	16,1	0,16	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
210	0,692	38,0	0,38	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
225	0,451	61,8	0,62	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
240	0,659	90,4	0,90	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
255	0,715	98,1	0,98	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
270	0,728	99,8	1,00	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00

Annexe

Tableaux V.40 : BM/CAG à base des noyaux d'olive à 150 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 4 cm			Z = 3 cm			Z = 2 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,005	0,0	0,00	0,054	0,3	0,00	0,524	2,9	0,02
15	0,011	0,1	0,00	0,101	0,6	0,00	0,874	4,8	0,03
30	0,024	0,1	0,00	0,212	1,2	0,01	0,153	8,4	0,06
45	0,038	0,2	0,00	0,394	2,2	0,01	0,263	14,4	0,10
60	0,059	0,3	0,00	0,705	3,9	0,03	0,464	25,5	0,17
75	0,086	0,5	0,00	0,973	5,3	0,04	0,763	41,9	0,28
90	0,106	0,6	0,00	0,163	8,9	0,06	0,507	69,5	0,46
105	0,188	1,0	0,01	0,241	13,2	0,09	0,773	106,0	0,71
120	0,252	1,4	0,01	0,364	20,0	0,13	0,965	132,3	0,88
135	0,382	2,1	0,01	0,563	30,9	0,21	0,537	147,3	0,98
150	0,539	3,0	0,02	0,871	47,8	0,32	0,546	149,8	1,00
165	0,762	4,2	0,03	0,515	70,6	0,47	0,546	149,8	1,00
180	1,030	5,7	0,04	0,721	98,9	0,66	0,546	149,8	1,00
195	0,152	8,3	0,06	0,915	125,5	0,84	0,546	149,8	1,00
210	0,249	13,7	0,09	0,531	145,6	0,97	0,546	149,8	1,00
225	0,392	21,5	0,14	0,545	149,5	1,00	0,546	149,8	1,00
240	0,603	33,1	0,22	0,545	149,5	1,00	0,546	149,8	1,00
255	0,892	48,9	0,33	0,545	149,5	1,00	0,546	149,8	1,00
270	0,486	66,6	0,44	0,545	149,5	1,00	0,546	149,8	1,00
285	0,637	87,4	0,58	0,545	149,5	1,00	0,546	149,8	1,00
300	0,809	110,9	0,74	0,545	149,5	1,00	0,546	149,8	1,00
315	0,973	133,4	0,89	0,545	149,5	1,00	0,546	149,8	1,00
330	0,535	146,7	0,98	0,545	149,5	1,00	0,546	149,8	1,00
345	0,545	149,5	1,00	0,545	149,5	1,00	0,546	149,8	1,00

Annexe

Tableaux V.41 : BM/CAG à base des noyaux d'olive à 200 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 4 cm			Z = 3 cm			Z = 2 cm		
	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀
0	0,033	0,2	0,00	0,097	0,5	0,00	0,985	5,4	0,03
15	0,064	0,4	0,00	0,332	1,8	0,01	0,203	11,1	0,06
30	0,129	0,7	0,00	0,704	3,9	0,02	0,344	18,9	0,09
45	0,246	1,3	0,01	0,117	6,4	0,03	0,701	38,5	0,19
60	0,337	1,8	0,01	0,197	10,8	0,05	0,479	65,7	0,33
75	0,496	2,7	0,01	0,301	16,5	0,08	0,808	110,8	0,55
90	0,628	3,4	0,02	0,491	26,9	0,13	0,621	170,3	0,85
105	0,788	4,3	0,02	0,898	49,3	0,25	0,714	195,8	0,98
120	0,101	5,5	0,03	0,583	80,0	0,40	0,729	199,9	1,00
135	0,188	10,3	0,05	0,869	119,2	0,60	0,729	199,9	1,00
150	0,301	16,5	0,08	0,572	156,9	0,78	0,729	199,9	1,00
165	0,504	27,6	0,14	0,701	192,3	0,96	0,729	199,9	1,00
180	0,847	46,5	0,23	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
195	0,503	69,0	0,34	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
210	0,718	98,5	0,49	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
225	0,942	129,2	0,65	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
240	0,585	160,4	0,80	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
255	0,674	184,9	0,92	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
270	0,721	197,8	0,99	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
285	0,729	199,9	1,00	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00

Annexe

Tableaux V.42 : BM/CAG Organosorb 10 à 100 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 4 cm			Z = 3 cm			Z = 2 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,003	0,0	0,00	0,015	0,1	0,00	0,134	0,7	0,01
15	0,004	0,0	0,00	0,033	0,2	0,00	0,273	1,5	0,01
30	0,005	0,0	0,00	0,057	0,3	0,00	0,514	2,8	0,03
45	0,009	0,0	0,00	0,092	0,5	0,01	0,904	5,0	0,05
60	0,011	0,1	0,00	0,125	0,7	0,01	0,167	9,2	0,09
75	0,017	0,1	0,00	0,182	1,0	0,01	0,281	15,4	0,15
90	0,021	0,1	0,00	0,269	1,5	0,01	0,503	27,6	0,28
105	0,029	0,2	0,00	0,374	2,1	0,02	0,811	44,5	0,44
120	0,041	0,2	0,00	0,437	2,4	0,02	0,482	66,1	0,66
135	0,059	0,3	0,00	0,614	3,4	0,03	0,615	84,3	0,84
150	0,093	0,5	0,01	0,878	4,8	0,05	0,699	95,9	0,96
165	0,117	0,6	0,01	0,131	7,2	0,07	0,721	98,9	0,99
180	0,159	0,9	0,01	0,173	9,5	0,09	0,729	100,0	1,00
195	0,183	1,0	0,01	0,273	15,0	0,15	0,729	100,0	1,00
210	0,212	1,2	0,01	0,469	25,7	0,26	0,729	100,0	1,00
225	0,253	1,4	0,01	0,743	40,8	0,41	0,729	100,0	1,00
240	0,304	1,7	0,02	0,441	60,5	0,60	0,729	100,0	1,00
255	0,401	2,2	0,02	0,559	76,7	0,77	0,729	100,0	1,00
270	0,525	2,9	0,03	0,636	87,2	0,87	0,729	100,0	1,00
285	0,652	3,6	0,04	0,686	94,1	0,94	0,729	100,0	1,00
300	0,793	4,3	0,04	0,72	98,7	0,99	0,729	100,0	1,00
315	0,952	5,2	0,05	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
330	0,123	6,7	0,07	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
345	0,158	8,7	0,09	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
360	0,201	11,0	0,11	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
375	0,275	15,1	0,15	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
390	0,396	21,7	0,22	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
405	0,521	28,6	0,29	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
420	0,695	38,1	0,38	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
435	0,905	49,6	0,50	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
450	0,467	64,0	0,64	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
465	0,587	80,5	0,80	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
480	0,689	94,5	0,94	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
495	0,723	99,1	0,99	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
510	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00

Annexe

Tableaux V.43 : BM/CAG Organosorb 10 à 100 mg.L⁻¹ et 4 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 4 cm			Z = 3 cm			Z = 2 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,006	0,0	0,00	0,021	0,1	0,00	0,196	1,1	0,01
15	0,012	0,1	0,00	0,044	0,2	0,00	0,491	2,7	0,03
30	0,02	0,1	0,00	0,098	0,5	0,01	0,932	5,1	0,05
45	0,031	0,2	0,00	0,163	0,9	0,01	0,209	11,5	0,11
60	0,041	0,2	0,00	0,251	1,4	0,01	0,416	22,8	0,23
75	0,052	0,3	0,00	0,383	2,1	0,02	0,805	44,2	0,44
90	0,077	0,4	0,00	0,487	2,7	0,03	0,479	65,7	0,66
105	0,101	0,6	0,01	0,694	3,8	0,04	0,656	90,0	0,90
120	0,139	0,8	0,01	0,118	6,5	0,06	0,71	97,4	0,97
135	0,164	0,9	0,01	0,175	9,6	0,10	0,729	100,0	1,00
150	0,197	1,1	0,01	0,303	16,6	0,17	0,729	100,0	1,00
165	0,218	1,2	0,01	0,551	30,2	0,30	0,729	100,0	1,00
180	0,326	1,8	0,02	0,921	50,5	0,51	0,729	100,0	1,00
195	0,405	2,2	0,02	0,543	74,5	0,74	0,729	100,0	1,00
210	0,561	3,1	0,03	0,671	92,0	0,92	0,729	100,0	1,00
225	0,736	4,0	0,04	0,725	99,4	0,99	0,729	100,0	1,00
240	0,115	6,3	0,06	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
255	0,204	11,2	0,11	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
270	0,329	18,0	0,18	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
285	0,486	26,7	0,27	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
300	0,715	39,2	0,39	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
315	0,981	53,8	0,54	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
330	0,518	71,0	0,71	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
345	0,627	86,0	0,86	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
360	0,691	94,8	0,95	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
375	0,718	98,5	0,98	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
390	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00

Annexe

Tableaux V.44 : BM/CAG Organosorb 10 à 100 mg.L⁻¹ et 5 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 4 cm			Z = 3 cm			Z = 2 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,008	0,0	0,00	0,062	0,3	0,00	0,367	2,0	0,02
15	0,022	0,1	0,00	0,133	0,7	0,01	0,65	3,6	0,04
30	0,054	0,3	0,00	0,205	1,1	0,01	0,159	8,7	0,09
45	0,077	0,4	0,00	0,348	1,9	0,02	0,369	20,2	0,20
60	0,111	0,6	0,01	0,502	2,8	0,03	0,891	48,9	0,49
75	0,154	0,8	0,01	0,712	3,9	0,04	0,589	80,8	0,81
90	0,204	1,1	0,01	0,906	5,0	0,05	0,702	96,3	0,96
105	0,259	1,4	0,01	0,198	10,9	0,11	0,726	99,6	1,00
120	0,321	1,8	0,02	0,446	24,5	0,24	0,729	100,0	1,00
135	0,424	2,3	0,02	0,874	47,9	0,48	0,729	100,0	1,00
150	0,574	3,1	0,03	0,534	73,2	0,73	0,729	100,0	1,00
165	0,644	3,5	0,04	0,668	91,6	0,92	0,729	100,0	1,00
180	0,791	4,3	0,04	0,722	99,0	0,99	0,729	100,0	1,00
195	0,117	6,4	0,06	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
210	0,224	12,3	0,12	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
225	0,471	25,8	0,26	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
240	0,816	44,8	0,45	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
255	0,491	67,3	0,67	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
270	0,627	86,0	0,86	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
285	0,71	97,4	0,97	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00
300	0,728	99,8	1,00	0,729	100,0	1,00	0,729	100,0	1,00

Annexe

Tableaux V.45 : BM/CAG Organosorb 10 à 150 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 4 cm			Z = 3 cm			Z = 2 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,005	0,0	0,00	0,054	0,3	0,00	0,384	2,1	0,01
15	0,012	0,1	0,00	0,101	0,6	0,00	0,801	3,9	0,03
30	0,024	0,1	0,00	0,212	1,2	0,01	0,188	9,2	0,06
45	0,048	0,3	0,00	0,394	2,2	0,01	0,296	14,5	0,10
60	0,069	0,4	0,00	0,505	2,8	0,02	0,534	26,2	0,17
75	0,086	0,5	0,00	0,773	4,2	0,03	0,412	50,6	0,34
90	0,106	0,6	0,00	0,901	4,9	0,03	0,702	86,2	0,57
105	0,188	1,0	0,01	0,133	7,3	0,05	0,512	125,8	0,84
120	0,252	1,4	0,01	0,193	10,6	0,07	0,584	143,5	0,96
135	0,382	2,1	0,01	0,347	19,0	0,13	0,606	148,9	0,99
150	0,539	3,0	0,02	0,611	33,5	0,22	0,610	149,9	1,00
165	0,702	3,9	0,03	0,995	54,6	0,36	0,610	149,9	1,00
180	0,823	4,5	0,03	0,601	82,4	0,55	0,610	149,9	1,00
195	0,902	4,9	0,03	0,815	111,8	0,75	0,610	149,9	1,00
210	0,109	6,0	0,04	0,507	139,1	0,93	0,610	149,9	1,00
225	0,178	9,8	0,07	0,545	149,5	1,00	0,610	149,9	1,00
240	0,252	13,8	0,09	0,545	149,5	1,00	0,610	149,9	1,00
255	0,383	21,0	0,14	0,545	149,5	1,00	0,610	149,9	1,00
270	0,573	31,4	0,21	0,545	149,5	1,00	0,610	149,9	1,00
285	0,862	47,3	0,32	0,545	149,5	1,00	0,610	149,9	1,00
300	0,506	69,4	0,46	0,545	149,5	1,00	0,610	149,9	1,00
315	0,687	94,2	0,63	0,545	149,5	1,00	0,610	149,9	1,00
330	0,879	120,5	0,80	0,545	149,5	1,00	0,610	149,9	1,00
345	0,513	140,7	0,94	0,545	149,5	1,00	0,610	149,9	1,00
360	0,545	149,5	1,00	0,545	149,5	1,00	0,610	149,9	1,00

Annexe

Tableaux V.46 : BM/CAG Organosorb 10 à 200 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 4 cm			Z = 3 cm			Z = 2 cm		
	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀
0	0,018	0,1	0,00	0,097	0,5	0,00	0,125	6,9	0,03
15	0,04	0,2	0,00	0,332	1,8	0,01	0,183	10,0	0,05
30	0,129	0,7	0,00	0,504	2,8	0,01	0,414	22,7	0,11
45	0,246	1,3	0,01	0,717	3,9	0,02	0,854	46,8	0,23
60	0,337	1,8	0,01	0,997	5,5	0,03	0,619	84,9	0,42
75	0,496	2,7	0,01	0,177	9,7	0,05	0,528	144,8	0,72
90	0,628	3,4	0,02	0,317	17,4	0,09	0,681	186,8	0,93
105	0,788	4,3	0,02	0,748	41,0	0,21	0,724	198,6	0,99
120	0,901	4,9	0,02	0,613	84,1	0,42	0,729	199,9	1,00
135	0,108	5,9	0,03	0,969	132,9	0,66	0,729	199,9	1,00
150	0,131	7,2	0,04	0,632	173,3	0,87	0,729	199,9	1,00
165	0,174	9,5	0,05	0,711	195,0	0,98	0,729	199,9	1,00
180	0,287	15,7	0,08	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
195	0,503	27,6	0,14	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
210	0,953	52,3	0,26	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
225	0,608	83,4	0,42	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
240	0,912	125,1	0,63	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
255	0,595	163,2	0,82	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
270	0,694	190,3	0,95	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
285	0,721	197,8	0,99	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00
300	0,729	199,9	1,00	0,728	199,7	1,00	0,729	199,9	1,00

Annexe

Tableaux V.47 : VM/CAG à base des noyaux d'olive à 150 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 7 cm			Z = 6 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,005	0,0	0,00	0,016	0,1	0,00	0,106	0,7	0,00
30	0,015	0,1	0,00	0,058	0,4	0,00	0,254	1,6	0,01
60	0,036	0,2	0,00	0,192	1,2	0,01	0,702	4,5	0,03
90	0,072	0,5	0,00	0,391	2,5	0,02	0,151	9,7	0,06
120	0,165	1,1	0,01	0,751	4,8	0,03	0,306	19,7	0,13
150	0,225	1,4	0,01	0,114	7,3	0,05	0,608	39,2	0,26
180	0,415	2,7	0,02	0,233	15,0	0,10	0,481	77,4	0,52
210	0,628	4,0	0,03	0,447	28,8	0,19	0,732	117,8	0,79
240	0,854	5,5	0,04	0,821	52,9	0,35	0,874	140,7	0,94
270	0,156	10,0	0,07	0,504	81,1	0,54	0,913	147,0	0,98
300	0,292	18,8	0,13	0,701	112,8	0,75	0,925	148,9	0,99
330	0,483	31,1	0,21	0,815	131,2	0,87	0,931	149,9	1,00
360	0,855	55,1	0,37	0,891	143,4	0,96	0,931	149,9	1,00
390	0,497	80,0	0,53	0,916	147,5	0,98	0,931	149,9	1,00
420	0,671	108,0	0,72	0,929	149,5	1,00	0,931	149,9	1,00
450	0,793	127,7	0,85	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
480	0,865	139,2	0,93	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
510	0,904	145,5	0,97	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
540	0,919	147,9	0,99	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
570	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00

Tableaux V.48 : VM/CAG à base des noyaux d'olive à 150 mg.L⁻¹ et 4 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 7 cm			Z = 6 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,024	0,2	0,00	0,052	0,3	0,00	0,241	1,6	0,01
30	0,054	0,3	0,00	0,185	1,2	0,01	0,824	5,3	0,04
60	0,097	0,6	0,00	0,437	2,8	0,02	0,174	11,2	0,07
90	0,229	1,5	0,01	0,121	7,8	0,05	0,464	29,9	0,20
120	0,605	3,9	0,03	0,251	16,2	0,11	0,984	63,4	0,42
150	0,124	8,0	0,05	0,505	32,5	0,22	0,694	111,7	0,74
180	0,225	14,5	0,10	0,891	57,4	0,38	0,883	142,1	0,95
210	0,442	28,5	0,19	0,603	97,1	0,65	0,915	147,3	0,98
240	0,752	48,4	0,32	0,802	129,1	0,86	0,931	149,9	1,00
270	0,506	81,5	0,54	0,877	141,2	0,94	0,931	149,9	1,00
300	0,692	111,4	0,74	0,919	147,9	0,99	0,931	149,9	1,00
330	0,847	136,3	0,91	0,926	149,1	0,99	0,931	149,9	1,00
360	0,911	146,7	0,98	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
390	0,926	149,1	0,99	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
420	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00

Annexe

Tableaux V.49 : VM/CAG à base des noyaux d'olive à 150 mg.L⁻¹ et 5 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 7 cm			Z = 6 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,094	0,6	0,00	0,211	1,4	0,01	0,691	4,4	0,03
30	0,204	1,3	0,01	0,738	4,8	0,03	0,158	10,2	0,07
60	0,424	2,7	0,02	0,134	8,6	0,06	0,604	38,9	0,26
90	0,842	5,4	0,04	0,281	18,1	0,12	0,544	87,6	0,58
120	0,152	9,8	0,07	0,621	40,0	0,27	0,854	137,5	0,92
150	0,321	20,7	0,14	0,614	79,1	0,53	0,924	148,7	0,99
180	0,704	45,3	0,30	0,757	121,9	0,81	0,931	149,9	1,00
210	0,514	82,7	0,55	0,894	143,9	0,96	0,931	149,9	1,00
240	0,795	128,0	0,85	0,919	147,9	0,99	0,931	149,9	1,00
270	0,911	146,7	0,98	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
300	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00

Tableaux V.50 : VM/CAG à base des noyaux d'olive à 100 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 7 cm			Z = 6 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,001	0,0	0,00	0,006	0,0	0,00	0,039	0,3	0,00
30	0,003	0,0	0,00	0,012	0,1	0,00	0,074	0,5	0,00
60	0,005	0,0	0,00	0,033	0,2	0,00	0,156	1,0	0,01
90	0,012	0,1	0,00	0,064	0,4	0,00	0,428	2,8	0,03
120	0,025	0,2	0,00	0,101	0,7	0,01	0,907	5,8	0,06
150	0,048	0,3	0,00	0,214	1,4	0,01	0,188	12,1	0,12
180	0,074	0,5	0,00	0,403	2,6	0,03	0,373	24,0	0,24
210	0,107	0,7	0,01	0,817	5,3	0,05	0,651	41,9	0,42
240	0,152	1,0	0,01	0,115	7,4	0,07	0,986	63,5	0,63
270	0,203	1,3	0,01	0,168	10,8	0,11	0,526	84,7	0,85
300	0,314	2,0	0,02	0,282	18,2	0,18	0,583	93,9	0,94
330	0,503	3,2	0,03	0,425	27,4	0,27	0,604	97,2	0,97
360	0,901	5,8	0,06	0,634	40,8	0,41	0,612	98,5	0,99
390	0,159	10,2	0,10	0,891	57,4	0,57	0,619	99,6	1,00
420	0,271	17,5	0,17	0,449	72,3	0,72	0,619	99,6	1,00
450	0,474	30,5	0,31	0,526	84,7	0,85	0,619	99,6	1,00
480	0,698	44,9	0,45	0,578	93,0	0,93	0,619	99,6	1,00
510	0,964	62,1	0,62	0,602	96,9	0,97	0,619	99,6	1,00
540	0,495	79,7	0,80	0,612	98,5	0,99	0,619	99,6	1,00
570	0,558	89,8	0,90	0,619	99,6	1,00	0,619	99,6	1,00
600	0,591	95,1	0,95	0,621	100,0	1,00	0,619	99,6	1,00
630	0,602	96,9	0,97	0,621	100,0	1,00	0,619	99,6	1,00
660	0,609	98,0	0,98	0,621	100,0	1,00	0,619	99,6	1,00
690	0,615	99,0	0,99	0,621	100,0	1,00	0,619	99,6	1,00
720	0,619	99,6	1,00	0,621	100,0	1,00	0,619	99,6	1,00

Annexe

Tableaux V.51 : VM/CAG à base des noyaux d'olive à 200 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 7 cm			Z = 6 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀
0	0,022	0,1	0,00	0,065	0,4	0,00	0,289	1,9	0,01
30	0,064	0,4	0,00	0,282	1,8	0,01	0,109	7,0	0,04
60	0,103	0,7	0,00	0,558	3,6	0,02	0,184	11,8	0,06
90	0,256	1,6	0,01	0,111	7,1	0,04	0,508	32,7	0,16
120	0,503	3,2	0,02	0,198	12,7	0,06	0,946	60,9	0,30
150	0,893	5,8	0,03	0,305	19,6	0,10	0,731	117,7	0,59
180	0,143	9,2	0,05	0,527	33,9	0,17	0,524	168,7	0,84
210	0,283	18,2	0,09	0,991	63,8	0,32	0,594	191,2	0,96
240	0,548	35,3	0,18	0,654	105,3	0,53	0,615	198,0	0,99
270	0,407	65,5	0,33	0,935	150,5	0,75	0,619	199,3	1,00
300	0,612	98,5	0,49	0,573	184,5	0,92	0,619	199,3	1,00
330	0,871	140,2	0,70	0,601	193,5	0,97	0,619	199,3	1,00
360	0,552	177,7	0,89	0,621	199,9	1,00	0,619	199,3	1,00
390	0,602	193,8	0,97	0,621	199,9	1,00	0,619	199,3	1,00
420	0,615	198,0	0,99	0,621	199,9	1,00	0,619	199,3	1,00
450	0,619	199,3	1,00	0,621	199,9	1,00	0,619	199,3	1,00

Annexe

Tableaux V.52 : VM/CAG Organosorb 10 à 150 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 7 cm			Z = 6 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,001	0,0	0,00	0,009	0,1	0,00	0,036	0,2	0,00
30	0,005	0,0	0,00	0,027	0,2	0,00	0,093	0,6	0,00
60	0,015	0,1	0,00	0,062	0,4	0,00	0,202	1,3	0,01
90	0,032	0,2	0,00	0,117	0,8	0,01	0,411	2,6	0,02
120	0,082	0,5	0,00	0,254	1,6	0,01	0,987	6,4	0,04
150	0,125	0,8	0,01	0,628	4,0	0,03	0,147	9,5	0,06
180	0,205	1,3	0,01	0,112	7,2	0,05	0,306	19,7	0,13
210	0,375	2,4	0,02	0,173	11,1	0,07	0,596	38,4	0,26
240	0,712	4,6	0,03	0,237	15,3	0,10	0,454	73,1	0,49
270	0,956	6,2	0,04	0,403	25,9	0,17	0,661	106,4	0,71
300	0,156	10,0	0,07	0,634	40,8	0,27	0,834	134,3	0,90
330	0,202	13,0	0,09	0,951	61,2	0,41	0,903	145,4	0,97
360	0,353	22,7	0,15	0,525	84,5	0,56	0,927	149,2	0,99
390	0,619	39,9	0,27	0,709	114,1	0,76	0,931	149,9	1,00
420	0,969	62,4	0,42	0,823	132,5	0,88	0,931	149,9	1,00
450	0,582	93,7	0,62	0,904	145,5	0,97	0,931	149,9	1,00
480	0,739	119,0	0,79	0,923	148,6	0,99	0,931	149,9	1,00
510	0,854	137,5	0,92	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
540	0,908	146,2	0,97	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
570	0,92	148,1	0,99	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
600	0,925	148,9	0,99	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
630	0,928	149,4	1,00	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00

Annexe

Tableaux V.53 : VM/CAG Organosorb 10 à 150 mg.L⁻¹ et 4 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 7 cm			Z = 6 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,015	0,1	0,00	0,031	0,2	0,00	0,101	0,7	0,00
30	0,039	0,3	0,00	0,097	0,6	0,00	0,328	2,1	0,01
60	0,094	0,6	0,00	0,295	1,9	0,01	0,732	4,7	0,03
90	0,208	1,3	0,01	0,644	4,1	0,03	0,168	10,8	0,07
120	0,582	3,7	0,02	0,112	7,2	0,05	0,451	29,0	0,19
150	0,754	4,9	0,03	0,227	14,6	0,10	0,844	54,3	0,36
180	0,119	7,7	0,05	0,418	26,9	0,18	0,617	99,3	0,66
210	0,239	15,4	0,10	0,784	50,5	0,34	0,838	134,9	0,90
240	0,418	26,9	0,18	0,517	83,2	0,55	0,905	145,7	0,97
270	0,771	49,6	0,33	0,758	122,0	0,81	0,927	149,2	0,99
300	0,497	80,0	0,53	0,874	140,7	0,94	0,931	149,9	1,00
330	0,683	109,9	0,73	0,915	147,3	0,98	0,931	149,9	1,00
360	0,838	134,9	0,90	0,924	148,7	0,99	0,931	149,9	1,00
390	0,903	145,4	0,97	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
420	0,917	147,6	0,98	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
450	0,926	149,1	0,99	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
480	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00

Tableaux V.54 : VM/CAG Organosorb 10 à 150 mg.L⁻¹ et 5 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 7 cm			Z = 6 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,057	0,4	0,00	0,132	0,8	0,01	0,335	2,2	0,01
30	0,152	1,0	0,01	0,416	2,7	0,02	0,813	5,2	0,03
60	0,329	2,1	0,01	0,801	5,2	0,03	0,187	12,0	0,08
90	0,647	4,2	0,03	0,131	8,4	0,06	0,569	36,6	0,24
120	0,123	7,9	0,05	0,306	19,7	0,13	0,511	82,3	0,55
150	0,172	11,1	0,07	0,739	47,6	0,32	0,858	138,1	0,92
180	0,321	20,7	0,14	0,691	89,0	0,59	0,919	147,9	0,99
210	0,704	45,3	0,30	0,794	127,8	0,85	0,928	149,4	1,00
240	0,514	82,7	0,55	0,902	145,2	0,97	0,931	149,9	1,00
270	0,745	119,9	0,80	0,919	147,9	0,99	0,931	149,9	1,00
300	0,871	140,2	0,93	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
330	0,917	147,6	0,98	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00
360	0,928	149,4	1,00	0,931	149,9	1,00	0,931	149,9	1,00

Annexe

Tableaux V.55 : VM/CAG Organosorb 10 à 100 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 7 cm			Z = 6 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,001	0,0	0,00	0,003	0,0	0,00	0,012	0,1	0,00
30	0,002	0,0	0,00	0,007	0,0	0,00	0,039	0,3	0,00
60	0,003	0,0	0,00	0,012	0,1	0,00	0,061	0,4	0,00
90	0,006	0,0	0,00	0,033	0,2	0,00	0,128	0,8	0,01
120	0,012	0,1	0,00	0,081	0,5	0,01	0,174	1,1	0,01
150	0,018	0,1	0,00	0,124	0,8	0,01	0,282	1,8	0,02
180	0,044	0,3	0,00	0,223	1,4	0,01	0,475	3,1	0,03
210	0,071	0,5	0,00	0,373	2,4	0,02	0,735	4,7	0,05
240	0,102	0,7	0,01	0,517	3,3	0,03	0,171	11,0	0,11
270	0,153	1,0	0,01	0,831	5,4	0,05	0,313	20,2	0,20
300	0,214	1,4	0,01	0,132	8,5	0,08	0,571	36,8	0,37
330	0,353	2,3	0,02	0,244	15,7	0,16	0,835	53,8	0,54
360	0,522	3,4	0,03	0,385	24,8	0,25	0,449	72,3	0,72
390	0,759	4,9	0,05	0,583	37,5	0,38	0,546	87,9	0,88
420	0,116	7,5	0,07	0,841	54,2	0,54	0,593	95,5	0,95
450	0,219	14,1	0,14	0,449	72,3	0,72	0,608	97,9	0,98
480	0,373	24,0	0,24	0,537	86,4	0,86	0,621	100,0	1,00
510	0,541	34,8	0,35	0,585	94,2	0,94	0,621	100,0	1,00
540	0,768	49,5	0,49	0,603	97,1	0,97	0,621	100,0	1,00
570	0,997	64,2	0,64	0,614	98,8	0,99	0,621	100,0	1,00
600	0,505	81,3	0,81	0,618	99,5	0,99	0,621	100,0	1,00
630	0,566	91,1	0,91	0,621	100,0	1,00	0,621	100,0	1,00
660	0,6	96,6	0,97	0,621	100,0	1,00	0,621	100,0	1,00
690	0,609	98,0	0,98	0,621	100,0	1,00	0,621	100,0	1,00
720	0,615	99,0	0,99	0,621	100,0	1,00	0,621	100,0	1,00
750	0,619	99,6	1,00	0,621	100,0	1,00	0,621	100,0	1,00

Annexe

Tableaux V.56 : VM/CAG Organosorb 10 à 200 mg.L⁻¹ et 3 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 7 cm			Z = 6 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀
0	0,011	0,1	0,00	0,026	0,2	0,00	0,149	1,0	0,00
30	0,031	0,2	0,00	0,102	0,7	0,00	0,405	2,6	0,01
60	0,075	0,5	0,00	0,316	2,0	0,01	0,971	6,3	0,03
90	0,104	0,7	0,00	0,543	3,5	0,02	0,196	12,6	0,06
120	0,215	1,4	0,01	0,911	5,9	0,03	0,365	23,5	0,12
150	0,434	2,8	0,01	0,158	10,2	0,05	0,676	43,5	0,22
180	0,709	4,6	0,02	0,289	18,6	0,09	0,554	89,2	0,45
210	0,103	6,6	0,03	0,562	36,2	0,18	0,903	145,4	0,73
240	0,191	12,3	0,06	0,989	63,7	0,32	0,579	186,4	0,93
270	0,385	24,8	0,12	0,678	109,1	0,55	0,616	198,3	0,99
300	0,651	41,9	0,21	0,941	151,5	0,76	0,619	199,3	1,00
330	0,462	74,4	0,37	0,554	178,4	0,89	0,621	199,9	1,00
360	0,689	110,9	0,55	0,603	194,1	0,97	0,621	199,9	1,00
390	0,953	153,4	0,77	0,619	199,3	1,00	0,621	199,9	1,00
420	0,564	181,6	0,91	0,621	199,9	1,00	0,621	199,9	1,00
450	0,607	195,4	0,98	0,621	199,9	1,00	0,621	199,9	1,00
480	0,621	199,9	1,00	0,621	199,9	1,00	0,621	199,9	1,00

Annexe

Tableaux V.57 : OG/CAG à base des noyaux d'olive à 50 mg.L⁻¹ et 6 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 3 cm			Z = 4 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,008	0,25	0,00	0,001	0,03	0,00	0,001	0,03	0,00
15	0,016	0,49	0,01	0,003	0,09	0,00	0,003	0,09	0,00
30	0,035	1,07	0,02	0,005	0,15	0,00	0,005	0,15	0,00
45	0,051	1,56	0,03	0,009	0,28	0,01	0,007	0,21	0,00
60	0,082	2,52	0,05	0,015	0,46	0,01	0,009	0,28	0,01
75	0,117	3,59	0,07	0,024	0,74	0,01	0,011	0,34	0,01
90	0,173	5,31	0,11	0,035	1,07	0,02	0,014	0,43	0,01
105	0,265	8,13	0,16	0,043	1,32	0,03	0,017	0,52	0,01
120	0,398	12,21	0,24	0,051	1,56	0,03	0,021	0,64	0,01
135	0,597	18,31	0,37	0,067	2,06	0,04	0,026	0,80	0,02
150	0,863	26,47	0,53	0,087	2,67	0,05	0,031	0,95	0,02
165	0,115	35,28	0,71	0,111	3,40	0,07	0,038	1,17	0,02
180	0,137	42,02	0,84	0,171	5,25	0,10	0,044	1,35	0,03
195	0,155	47,55	0,95	0,236	7,24	0,14	0,049	1,50	0,03
210	0,161	49,39	0,99	0,325	9,97	0,20	0,052	1,60	0,03
225	0,163	50,00	1,00	0,471	14,45	0,29	0,061	1,87	0,04
240	0,163	50,00	1,00	0,603	18,50	0,37	0,069	2,12	0,04
255	0,163	50,00	1,00	0,803	24,63	0,49	0,079	2,42	0,05
270	0,163	50,00	1,00	0,959	29,42	0,59	0,116	3,56	0,07
285	0,163	50,00	1,00	0,113	34,66	0,69	0,187	5,74	0,11
300	0,163	50,00	1,00	0,129	39,57	0,79	0,271	8,31	0,17
315	0,163	50,00	1,00	0,141	43,25	0,87	0,378	11,60	0,23
330	0,163	50,00	1,00	0,152	46,63	0,93	0,519	15,92	0,32
345	0,163	50,00	1,00	0,159	48,77	0,98	0,738	22,64	0,45
360	0,163	50,00	1,00	0,162	49,69	0,99	0,959	29,42	0,59
375	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,112	34,36	0,69
390	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,127	38,96	0,78
405	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,138	42,33	0,85
420	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,145	44,48	0,89
435	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,151	46,32	0,93
450	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,155	47,55	0,95
465	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,158	48,47	0,97
480	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,161	49,39	0,99
495	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00

Annexe

Tableaux V.58 : OG/CAG à base des noyaux d'olive à 50 mg.L⁻¹ et 8 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 3 cm			Z = 4 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,014	0,43	0,01	0,007	0,21	0,00	0,002	0,06	0,00
15	0,033	1,01	0,02	0,011	0,34	0,01	0,005	0,15	0,00
30	0,064	1,96	0,04	0,017	0,52	0,01	0,005	0,15	0,00
45	0,093	2,85	0,06	0,022	0,67	0,01	0,009	0,28	0,01
60	0,187	5,74	0,11	0,035	1,07	0,02	0,011	0,34	0,01
75	0,337	10,34	0,21	0,042	1,29	0,03	0,015	0,46	0,01
90	0,565	17,33	0,35	0,059	1,81	0,04	0,017	0,52	0,01
105	0,845	25,92	0,52	0,084	2,58	0,05	0,019	0,58	0,01
120	0,112	34,36	0,69	0,107	3,28	0,07	0,021	0,64	0,01
135	0,141	43,25	0,87	0,207	6,35	0,13	0,029	0,89	0,02
150	0,156	47,85	0,96	0,353	10,83	0,22	0,043	1,32	0,03
165	0,161	49,39	0,99	0,539	16,53	0,33	0,057	1,75	0,03
180	0,163	50,00	1,00	0,743	22,79	0,46	0,092	2,82	0,06
195	0,163	50,00	1,00	0,961	29,48	0,59	0,139	4,26	0,09
210	0,163	50,00	1,00	0,114	34,97	0,70	0,234	7,18	0,14
225	0,163	50,00	1,00	0,138	42,33	0,85	0,351	10,77	0,22
240	0,163	50,00	1,00	0,151	46,32	0,93	0,495	15,18	0,30
255	0,163	50,00	1,00	0,160	49,08	0,98	0,682	20,92	0,42
270	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,901	27,64	0,55
285	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,113	34,66	0,69
300	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,13	39,88	0,80
315	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,143	43,87	0,88
330	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,151	46,32	0,93
345	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,157	48,16	0,96
360	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,16	49,08	0,98
375	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,162	49,69	0,99
390	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00

Annexe

Tableaux V.59 : OG/CAG à base des noyaux d'olive à 50 mg.L⁻¹ et 10 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 3 cm			Z = 4 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,013	0,40	0,01	0,005	0,15	0,00	0,001	0,03	0,00
15	0,037	1,13	0,02	0,012	0,37	0,01	0,002	0,06	0,00
30	0,081	2,48	0,05	0,022	0,67	0,01	0,006	0,18	0,00
45	0,161	4,94	0,10	0,035	1,07	0,02	0,009	0,28	0,01
60	0,378	11,60	0,23	0,053	1,63	0,03	0,012	0,37	0,01
75	0,694	21,29	0,43	0,085	2,61	0,05	0,014	0,43	0,01
90	0,109	33,44	0,67	0,142	4,36	0,09	0,027	0,83	0,02
105	0,141	43,25	0,87	0,262	8,04	0,16	0,039	1,20	0,02
120	0,155	47,55	0,95	0,497	15,25	0,30	0,063	1,93	0,04
135	0,163	50,00	1,00	0,766	23,50	0,47	0,104	3,19	0,06
150	0,163	50,00	1,00	0,104	31,90	0,64	0,184	5,64	0,11
165	0,163	50,00	1,00	0,129	39,57	0,79	0,341	10,46	0,21
180	0,163	50,00	1,00	0,149	45,71	0,91	0,576	17,67	0,35
195	0,163	50,00	1,00	0,158	48,47	0,97	0,821	25,18	0,50
210	0,163	50,00	1,00	0,161	49,39	0,99	0,109	33,44	0,67
225	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,132	40,49	0,81
240	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,15	46,01	0,92
255	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,157	48,16	0,96
270	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,16	49,08	0,98
285	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,162	49,69	0,99
300	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00

Annexe

Tableaux V.60 : OG/CAG à base des noyaux d'olive à 75 mg.L⁻¹ et 6 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 3 cm			Z = 4 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,024	0,74	0,01	0,004	0,12	0,00	0,001	0,03	0,00
15	0,052	1,60	0,02	0,011	0,34	0,00	0,004	0,12	0,00
30	0,131	4,02	0,05	0,022	0,67	0,01	0,008	0,25	0,00
45	0,206	6,32	0,08	0,034	1,04	0,01	0,012	0,37	0,00
60	0,284	8,71	0,12	0,055	1,69	0,02	0,016	0,49	0,01
75	0,542	16,63	0,22	0,073	2,24	0,03	0,025	0,77	0,01
90	0,856	26,26	0,35	0,133	4,08	0,05	0,046	1,41	0,02
105	0,125	38,34	0,51	0,194	5,95	0,08	0,054	1,66	0,02
120	0,161	49,39	0,66	0,283	8,68	0,12	0,075	2,30	0,03
135	0,208	63,80	0,85	0,421	12,91	0,17	0,082	2,52	0,03
150	0,232	71,17	0,95	0,645	19,79	0,26	0,109	3,34	0,04
165	0,241	73,93	0,99	0,911	27,94	0,37	0,134	4,11	0,05
180	0,244	74,85	1,00	0,115	35,28	0,47	0,193	5,92	0,08
195	0,244	74,85	1,00	0,148	45,40	0,61	0,272	8,34	0,11
210	0,244	74,85	1,00	0,183	56,13	0,75	0,359	11,01	0,15
225	0,244	74,85	1,00	0,212	65,03	0,87	0,492	15,09	0,20
240	0,244	74,85	1,00	0,227	69,63	0,93	0,723	22,18	0,30
255	0,244	74,85	1,00	0,235	72,09	0,96	0,972	29,82	0,40
270	0,244	74,85	1,00	0,240	73,62	0,98	0,121	37,12	0,49
285	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,143	43,87	0,58
300	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,167	51,23	0,68
315	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,189	57,98	0,77
330	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,209	64,11	0,85
345	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,221	67,79	0,90
360	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,230	70,55	0,94
375	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,237	72,70	0,97
390	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,240	73,62	0,98
405	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,242	74,23	0,99
420	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00

Annexe

Tableaux V.61 : OG/CAG à base des noyaux d'olive à 100 mg.L⁻¹ et 6 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 3 cm			Z = 4 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀
0	0,092	2,82	0,03	0,015	0,46	0,00	0,008	0,25	0,00
15	0,179	5,49	0,05	0,032	0,98	0,01	0,014	0,43	0,00
30	0,305	9,36	0,09	0,064	1,96	0,02	0,021	0,64	0,01
45	0,514	15,77	0,16	0,112	3,44	0,03	0,032	0,98	0,01
60	0,935	28,68	0,29	0,177	5,43	0,05	0,053	1,63	0,02
75	0,159	48,77	0,49	0,301	9,23	0,09	0,065	1,99	0,02
90	0,208	63,80	0,64	0,471	14,45	0,14	0,088	2,70	0,03
105	0,257	78,83	0,79	0,708	21,72	0,22	0,108	3,31	0,03
120	0,301	92,33	0,92	0,105	32,21	0,32	0,174	5,34	0,05
135	0,323	99,08	0,99	0,144	44,17	0,44	0,258	7,91	0,08
150	0,326	100,00	1,00	0,189	57,98	0,58	0,391	11,99	0,12
165	0,326	100,00	1,00	0,242	74,23	0,74	0,594	18,22	0,18
180	0,326	100,00	1,00	0,281	86,20	0,86	0,907	27,82	0,28
195	0,326	100,00	1,00	0,303	92,94	0,93	0,123	37,73	0,38
210	0,326	100,00	1,00	0,312	95,71	0,96	0,168	51,53	0,52
225	0,326	100,00	1,00	0,320	98,16	0,98	0,211	64,72	0,65
240	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,245	75,15	0,75
255	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,274	84,05	0,84
270	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,297	91,10	0,91
285	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,311	95,71	0,96
300	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,321	98,16	0,98
315	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00

Annexe

Tableaux V.62 : OG/CAG Organosorb 10 à 50 mg.L⁻¹ et 6 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 3 cm			Z = 4 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,003	0,09	0,00	0,002	0,06	0,00	0,001	0,03	0,00
15	0,009	0,28	0,01	0,003	0,09	0,00	0,001	0,03	0,00
30	0,017	0,52	0,01	0,005	0,15	0,00	0,001	0,03	0,00
45	0,031	0,95	0,02	0,007	0,21	0,00	0,002	0,06	0,00
60	0,053	1,63	0,03	0,012	0,37	0,01	0,002	0,06	0,00
75	0,077	2,36	0,05	0,016	0,49	0,01	0,003	0,09	0,00
90	0,123	3,77	0,08	0,023	0,71	0,01	0,003	0,09	0,00
105	0,194	5,95	0,12	0,031	0,95	0,02	0,004	0,12	0,00
120	0,297	9,11	0,18	0,042	1,29	0,03	0,005	0,15	0,00
135	0,455	13,96	0,28	0,057	1,75	0,03	0,007	0,21	0,00
150	0,677	20,77	0,42	0,061	1,87	0,04	0,008	0,25	0,00
165	0,932	28,59	0,57	0,083	2,55	0,05	0,01	0,31	0,01
180	0,118	36,20	0,72	0,119	3,65	0,07	0,013	0,40	0,01
195	0,137	42,02	0,84	0,151	4,63	0,09	0,016	0,49	0,01
210	0,148	45,40	0,91	0,199	6,10	0,12	0,02	0,61	0,01
225	0,154	47,24	0,94	0,263	8,07	0,16	0,027	0,83	0,02
240	0,159	48,77	0,98	0,346	10,61	0,21	0,033	1,01	0,02
255	0,162	49,69	0,99	0,447	13,71	0,27	0,045	1,38	0,03
270	0,163	50,00	1,00	0,549	16,84	0,34	0,058	1,78	0,04
285	0,163	50,00	1,00	0,682	20,92	0,42	0,091	2,79	0,06
300	0,163	50,00	1,00	0,842	25,83	0,52	0,111	3,40	0,07
315	0,163	50,00	1,00	0,984	30,18	0,60	0,158	4,85	0,10
330	0,163	50,00	1,00	0,114	34,97	0,70	0,227	6,96	0,14
345	0,163	50,00	1,00	0,129	39,57	0,79	0,291	8,93	0,18
360	0,163	50,00	1,00	0,140	42,94	0,86	0,403	12,36	0,25
375	0,163	50,00	1,00	0,147	45,09	0,90	0,513	15,74	0,31
390	0,163	50,00	1,00	0,153	46,93	0,94	0,609	18,68	0,37
405	0,163	50,00	1,00	0,158	48,47	0,97	0,766	23,50	0,47
420	0,163	50,00	1,00	0,161	49,39	0,99	0,908	27,85	0,56
435	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,101	30,98	0,62
450	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,113	34,66	0,69
465	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,127	38,96	0,78
480	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,138	42,33	0,85
495	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,145	44,48	0,89
510	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,152	46,63	0,93
525	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,157	48,16	0,96
540	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,161	49,39	0,99
555	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00

Annexe

Tableaux V.63 : OG/CAG Organosorb 10 à 50 mg.L⁻¹ et 8 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 3 cm			Z = 4 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,019	0,58	0,01	0,003	0,09	0,00	0,001	0,03	0,00
15	0,036	1,10	0,02	0,005	0,15	0,00	0,002	0,06	0,00
30	0,051	1,56	0,03	0,009	0,28	0,01	0,003	0,09	0,00
45	0,081	2,48	0,05	0,013	0,40	0,01	0,005	0,15	0,00
60	0,158	4,85	0,10	0,018	0,55	0,01	0,009	0,28	0,01
75	0,308	9,45	0,19	0,021	0,64	0,01	0,014	0,43	0,01
90	0,569	17,45	0,35	0,029	0,89	0,02	0,02	0,61	0,01
105	0,855	26,23	0,52	0,040	1,23	0,02	0,025	0,77	0,02
120	0,109	33,44	0,67	0,051	1,56	0,03	0,031	0,95	0,02
135	0,131	40,18	0,80	0,075	2,30	0,05	0,038	1,17	0,02
150	0,15	46,01	0,92	0,147	4,51	0,09	0,045	1,38	0,03
165	0,159	48,77	0,98	0,265	8,13	0,16	0,051	1,56	0,03
180	0,162	49,69	0,99	0,421	12,91	0,26	0,061	1,87	0,04
195	0,163	50,00	1,00	0,626	19,20	0,38	0,084	2,58	0,05
210	0,163	50,00	1,00	0,854	26,20	0,52	0,118	3,62	0,07
225	0,163	50,00	1,00	0,108	33,13	0,66	0,209	6,41	0,13
240	0,163	50,00	1,00	0,129	39,57	0,79	0,297	9,11	0,18
255	0,163	50,00	1,00	0,144	44,17	0,88	0,432	13,25	0,27
270	0,163	50,00	1,00	0,152	46,63	0,93	0,571	17,52	0,35
285	0,163	50,00	1,00	0,157	48,16	0,96	0,762	23,37	0,47
300	0,163	50,00	1,00	0,160	49,08	0,98	0,965	29,60	0,59
315	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,114	34,97	0,70
330	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,131	40,18	0,80
345	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,14	42,94	0,86
360	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,148	45,40	0,91
375	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,152	46,63	0,93
390	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,156	47,85	0,96
405	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,16	49,08	0,98
420	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,162	49,69	0,99
435	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00

Annexe

Tableaux V.64 : OG/CAG Organosorb 10 à 50 mg.L⁻¹ et 10 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 3 cm			Z = 4 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,019	0,58	0,01	0,003	0,09	0,00	0,001	0,03	0,00
15	0,037	1,13	0,02	0,010	0,31	0,01	0,003	0,09	0,00
30	0,071	2,18	0,04	0,022	0,67	0,01	0,005	0,15	0,00
45	0,154	4,72	0,09	0,031	0,95	0,02	0,009	0,28	0,01
60	0,392	12,02	0,24	0,043	1,32	0,03	0,013	0,40	0,01
75	0,881	27,02	0,54	0,061	1,87	0,04	0,017	0,52	0,01
90	0,116	35,58	0,71	0,112	3,44	0,07	0,024	0,74	0,01
105	0,145	44,48	0,89	0,187	5,74	0,11	0,031	0,95	0,02
120	0,157	48,16	0,96	0,293	8,99	0,18	0,053	1,63	0,03
135	0,16	49,08	0,98	0,464	14,23	0,28	0,061	1,87	0,04
150	0,162	49,69	0,99	0,676	20,74	0,41	0,088	2,70	0,05
165	0,163	50,00	1,00	0,897	27,52	0,55	0,157	4,82	0,10
180	0,163	50,00	1,00	0,114	34,97	0,70	0,273	8,37	0,17
195	0,163	50,00	1,00	0,135	41,41	0,83	0,391	11,99	0,24
210	0,163	50,00	1,00	0,148	45,40	0,91	0,545	16,72	0,33
225	0,163	50,00	1,00	0,157	48,16	0,96	0,726	22,27	0,45
240	0,163	50,00	1,00	0,161	49,39	0,99	0,951	29,17	0,58
255	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,118	36,20	0,72
270	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,136	41,72	0,83
285	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,148	45,40	0,91
300	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,155	47,55	0,95
315	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,161	49,39	0,99
330	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00	0,163	50,00	1,00

Annexe

Tableaux V.65 : OG/CAG Organosorb 10 à 75 mg.L⁻¹ et 6 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 3 cm			Z = 4 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	Abs	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
0	0,011	0,34	0,00	0,003	0,09	0,00	0,002	0,06	0,00
15	0,032	0,98	0,01	0,007	0,21	0,00	0,003	0,09	0,00
30	0,081	2,48	0,03	0,012	0,37	0,00	0,004	0,12	0,00
45	0,145	4,45	0,06	0,024	0,74	0,01	0,006	0,18	0,00
60	0,221	6,78	0,09	0,039	1,20	0,02	0,008	0,25	0,00
75	0,384	11,78	0,16	0,053	1,63	0,02	0,012	0,37	0,00
90	0,592	18,16	0,24	0,083	2,55	0,03	0,019	0,58	0,01
105	0,952	29,20	0,39	0,131	4,02	0,05	0,026	0,80	0,01
120	0,139	42,64	0,57	0,182	5,58	0,07	0,038	1,17	0,02
135	0,183	56,13	0,75	0,258	7,91	0,11	0,049	1,50	0,02
150	0,216	66,26	0,88	0,395	12,12	0,16	0,069	2,12	0,03
165	0,231	70,86	0,94	0,579	17,76	0,24	0,094	2,88	0,04
180	0,24	73,62	0,98	0,834	25,58	0,34	0,129	3,96	0,05
195	0,243	74,54	0,99	0,113	34,66	0,46	0,188	5,77	0,08
210	0,244	74,85	1,00	0,145	44,48	0,59	0,252	7,73	0,10
225	0,244	74,85	1,00	0,172	52,76	0,70	0,361	11,07	0,15
240	0,244	74,85	1,00	0,197	60,43	0,81	0,472	14,48	0,19
255	0,244	74,85	1,00	0,217	66,56	0,89	0,631	19,36	0,26
270	0,244	74,85	1,00	0,228	69,94	0,93	0,836	25,64	0,34
285	0,244	74,85	1,00	0,236	72,39	0,97	0,108	33,13	0,44
300	0,244	74,85	1,00	0,239	73,31	0,98	0,137	42,02	0,56
315	0,244	74,85	1,00	0,241	73,93	0,99	0,164	50,31	0,67
330	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,185	56,75	0,76
345	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,207	63,50	0,85
360	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,222	68,10	0,91
375	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,231	70,86	0,94
390	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,237	72,70	0,97
405	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,240	73,62	0,98
420	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,242	74,23	0,99
435	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00	0,244	74,85	1,00

Annexe

Tableaux V.66 : OG/CAG Organosorb 10 à 100 mg.L⁻¹ et 6 mL.min⁻¹

Temps (min)	Z = 3 cm			Z = 4 cm			Z = 5 cm		
	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀	Abs	C (mg/L)	C/C ₀
0	0,039	1,20	0,01	0,009	0,28	0,00	0,002	0,06	0,00
15	0,135	4,14	0,04	0,015	0,46	0,00	0,005	0,15	0,00
30	0,212	6,50	0,07	0,039	1,20	0,01	0,010	0,31	0,00
45	0,323	9,91	0,10	0,070	2,15	0,02	0,021	0,64	0,01
60	0,602	18,47	0,18	0,108	3,31	0,03	0,035	1,07	0,01
75	0,109	33,44	0,33	0,157	4,82	0,05	0,042	1,29	0,01
90	0,175	53,68	0,54	0,227	6,96	0,07	0,054	1,66	0,02
105	0,243	74,54	0,75	0,365	11,20	0,11	0,078	2,39	0,02
120	0,288	88,34	0,88	0,547	16,78	0,17	0,111	3,40	0,03
135	0,315	96,63	0,97	0,816	25,03	0,25	0,164	5,03	0,05
150	0,326	100,00	1,00	0,131	40,18	0,40	0,257	7,88	0,08
165	0,326	100,00	1,00	0,189	57,98	0,58	0,417	12,79	0,13
180	0,326	100,00	1,00	0,242	74,23	0,74	0,648	19,88	0,20
195	0,326	100,00	1,00	0,279	85,58	0,86	0,992	30,43	0,30
210	0,326	100,00	1,00	0,303	92,94	0,93	0,141	43,25	0,43
225	0,326	100,00	1,00	0,315	96,63	0,97	0,185	56,75	0,57
240	0,326	100,00	1,00	0,321	98,47	0,98	0,217	66,56	0,67
255	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,249	76,38	0,76
270	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,278	85,28	0,85
285	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,295	90,49	0,90
300	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,311	95,40	0,95
315	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,318	97,55	0,98
330	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,323	99,08	0,99
345	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00	0,326	100,00	1,00