



République algérienne démocratique et populaire
UNIVERSITE ABDELHAMID INB BADIS DE MOSTAGANEM
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

N°D'ORDRE : D..... /2011

Mémoire
Présenté par
Melle BOUHADJAR SAADIA ILHEM
pour l'obtention du
Diplôme de Magister en Génie des Procédés

OPTION : Chimie Appliquée et Développement Durable

**Noyaux d'Abricot Activés pour le Traitement d'une
Solution Simple et Binaire**

Date de soutenance :...../...../2011

Devant le Jury

Président	Mr. Mostefa BELHAKEM	Pr	Université de Mostaganem
Examineur	Mr. M'Hamed DJENNAD	M.C.A.	Université de Mostaganem
Examineur	Mr. Benaouda BESTANI	M.C.A.	Université de Mostaganem
Encadreur	Mr. Nouredine BENDERDOUCHE	Pr	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2010 /2011

Une Chose Réussie Est Une Transformation D'une Chose Manquée.

PAUL Valéry

La connaissance cesse d'être un miroir mental de l'univers pour devenir un simple instrument à manipuler la matière.

BERTRAND RUSSELL

Dans le régime des âmes, il faut une tasse de science, un baril de prudence et un océan de patience.
SAINT FRANCOIS DE SALES.

La patience est l'art d'espérer.

VAUVENARGUES

Qui veut voir parfaitement clair avant de se déterminer ne se détermine jamais. Qui n'accepte pas le regret n'accepte pas la vie.

Henri Amiel

Remerciements

Dieu le Tout Puissant, soit loué! De m'avoir donné le courage, l'éveil et la patience durant toutes ces années.

Pour celui qui est et que je prie le bon Dieu afin qu'il reste toujours cette clef d'une porte ouverte vers le monde du savoir, la patience et la recherche scientifique;
Monsieur N. BENDERDOUCHE, Professeur à l'université de Mostaganem, pour ses orientations, ses conseils judicieux et pour les encouragements dont j'ai eu l'occasion et aussi la chance d'en profiter durant ma graduation, ma post graduation, de m'avoir encadrée en ingéniorat et en magister ;raison de motivation tout au long de ce travail, malgré les empêchements rencontrés, c'était mon guide lumineux avec bonne foi. **MERCI**.

*J'adresse mes respectueux remerciements à **Monsieur B. BESTANI** Maitre de conférences à l'université de Mostaganem et responsable de notre post graduation de m'avoir suivi dans mes études, de m'avoir soutenue et encouragée durant toute la durée de mes études, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apportés au cours de ce travail, et aussi d'avoir accepté de me l'évaluer.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à **Monsieur M.DJENNAD** qui m'a fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail et de pouvoir compter sur ses vastes connaissances et son esprit critique constructif pour m'aider, par ses commentaires et ses discussions d'améliorer davantage ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au **Professeur M. BELHAKEM** pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEAM), pour l'intérêt et les encouragements qu'il porte à nos travaux, pour le savoir gérer, et de m'honorer par l'acceptation de présider mon jury.*

*Je tiens à remercier en toute gratitude **Monsieur. BENADJEMIA** pour la bonne foi, et l'importance qu'il donne à nos travaux, tout en créant une bonne ambiance de travail pleine d'apprentissage et de proverbes.*

*Pour sa disponibilité, son bonne humeur, ses orientations et ses remarques fructueuses
Je suis très reconnaissante à M^{elle} Hanane BELAYACHI qui est devenue pour moi
une sœur plus qu'une collègue.*

*Je n'aurais jamais pu réaliser cette étude sans le soutien moral de M^{elles} HALIMA
DELLALI, AMEL BELAYACHI et M^{me} SARRA par leur joie, leur aide, leur
gentillesse et leur bonne humeur.*

*Merci du fond du cœur à mes grandes sœurs M^{me} BELHAKEM FADELA et M^{me}
BENGOUA SALIMA pour leur soutien, et pour tous ce qu'elles ont fait pour ma
motivation.*

*Un grand merci à toute l'équipe de travail de Monsieur KHALIFA:
M^{me} SOUHILA, je félicite pour l'obtention de son doctorat d'état bien méritée, ainsi
que M^{elles} FATIHA, ISMEHENE et NEWEL qui m'ont entouré durant les
nombreuses journées de travail.*

*J'ai l'honneur et tout le plaisir d'adresser mes remerciements les plus sincères de
gratitude à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin pour le déroulement
de ce modeste travail qui a eu lieu au laboratoire SEAZM à l'université de
Mostaganem "Faculté de Sciences et de la Technologie".*

*Pour la valeur du savoir et sa place chez le Bon Dieu je tiens à remercier les profs et
prier pour eux tous ceux et celles qui j'avais de la chance d'être parmi leur étudiants,
leur don a bien garni mon jardin qui est en cours de formation.*
SAADIA ILHEM

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à:

La personne qui a toujours été le guide de mes pas dès mon enfance jusqu'au aujourd'hui, sa présence me permet de voler vers un monde de paix et de sagesse, c'est mon maître spirituel "SIDI Khaled BENTOUNES Adlen" qui m'a fait comprendre avant d'apprendre que:

"La réussite doit être méritée non pas héritée".

Mes parents cette chandelle qui se brûle pour m'éclairer le chemin de vie, pour tous leur sacrifice afin que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui, que je prie le Bon Dieu pour eux et pour moi afin que je sois cette fille dont ils ont toujours rêvé.

Mon frère adoré qui ne cesse de me remonter le morale à sa façon, d'être à mes côtés aux moments les plus difficiles plus tôt qu'aux plus joyeux, je lui souhaite un très bon parcours de vie.

Mes grands parents qui m'ont soutenu avec leur sacrées prières.

À la mémoire de ma grand-mère paternelle que Dieu l'accueille dans son vaste paradis.

Tonton Kojiro, tata Keiko et tata Hamida ; Tèma et sa chère famille; Mr Bourahla, ma famille spirituelle.

Les chouchous de la famille "Ikram, Intisar, Sara, Khaled".

Un grand merci exprimant mes sentiments de gratitude à mon âme sœur bien aimée Amani.

Mes amis, Ismail, Fawzi, Riad, Djilali, feroudja, Sofiane, Nesrine, Djemia, Moussa, Sidahmed, Imène, Aicha, Nesrine, Narimène, Ali.

Les Fondateurs de l'association AZUR et mes amis de la cellule musicale.

Mr Ouali, qui a toujours été le professeur exemple de sagesse et persévérance, que Dieu ai son âme au paradis.

Tous ceux qui ont marqué mon parcours de vie par un sourire, une aide morale, une prière.....

Sâadia ilhem.

Liste Des Figures

Figure1: phénomène d'adsorption	6
Figure2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	7
Figure3: Différents types d'isotherme d'adsorption selon la classification IUPAC	11
Figure 4: Modèle d'adsorption en monocouche	12
Figure 5: Modèle d'adsorption multicouche	13
Figure 6: Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich	14
Figure 7: Représentation graphique de l'isotherme de Langmuir	15
Figure 8: Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre	20
Figure 9: Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre	21
Figure10: Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra-particule	22
Figure 11: Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif (d'après KNAPPE et SNOEYINK, 1995)	22
Figure 12: La structure d'un charbon actif	31
Figure 13: Charbon actif en poudre	32
Figure14: Charbon actif granulé	33
Figure 15: Représentation schématique d'une liaison $\beta(1\rightarrow4)$ de glucose (cellulose)	37
Figure 16: Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu	39
Figure 17 : Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes	39
Figure 18: Quelques groupements identifiés à la surface du charbon actif	44
Figure 19: Abricot contenu et contenance " NOYAUX "	47
Figure20: Représentation schématique des surfaces interne et externe d'un charbon actif	50
Figure 21: Représentation linéaire de l'isotherme de BET	51
Figure 22: Classification selon Boehm	54
Figure 23: Squelette anthraquinonique	59
Figure 24: Squelette azoïque	60
Figure 25: Squelette indigoïde	61
Figure 26: Squelette de nitrosés	61
Figure 27: Squelette de Rouge Congo	62
Figure 28: Squelette de bleu Capri	62
Figure 29: Activation des noyaux d'abricot par H_3PO_4 à 50% de concentration massique	70
Figure 30: Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés	73
Figure 31: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène par les noyaux d'abricot activés	74
Figure 32: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène les noyaux d'abricot à l'état brut	74
Figure33: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène pour le charbon actif d'Aldrich	75
Figure 34: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les noyaux d'abricot activés chimiquement	75
Figure 35: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les noyaux d'abricot à l'état brut	75
Figure 36: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par le charbon actif d'Aldrich	76

Liste Des Figures

Figure 37: Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de Méthylène des divers adsorbants étudiés	77
Figure 38: Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés	78
Figure 39: Représentation du pH _{pcz} pour les supports utilisés	79
Figure 40: Structure chimique du vert de malachite oxalate	83
Figure 41: Structure chimique de la safranine	84
Figure 42: schéma simplifié d'un spectrophotomètre	86
Figure 43: Passage de la lumière à travers la cuve	87
Figure 44: Courbe d'étalonnage du vert de Malachite	89
Figure 45: Courbe d'étalonnage de la Safranine	90
Figure 46: Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction du temps pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄	92
Figure 47: Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction du temps par le charbon actif d'Aldrich	93
Figure 48: Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction de la dose pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄	94
Figure 49: Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction de la dose par le charbon actif d'Aldrich	95
Figure 50: Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction du pH pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄	97
Figure 51: Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction du pH par le charbon actif d'Aldrich	97
Figure 52: Effet de la température sur l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄	100
Figure 53: Effet de la température sur l'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich	100
Figure 54: Evolution de ln K _d en fonction de 1/T pour l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés par le H ₃ PO ₄	101
Figure 55: Evolution de ln K _d en fonction de 1/T pour l'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich	101
Figure 56: Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite sur les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄	105
Figure 57: Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite sur le charbon actif d'Aldrich	106
Figure 58: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Vert de Malachite sur les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄	107
Figure 59: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Vert de Malachite sur le charbon actif d'Aldrich	107

Liste Des Figures

Figure 60: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Vert de Malachite sur les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4	108
Figure 61: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Vert de Malachite sur le charbon actif d'Aldrich	108
Figure 62: Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé	111
Figure 63: Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich	111
Figure 64: Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé	112
Figure 65: Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich	112
Figure 66: Courbe de cinétique de la diffusion intra-particulaire pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé	113
Figure 67: Courbe de cinétique de la diffusion intra-particulaire pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich	113
Figure 68: Taux d'élimination de la Safranine en fonction du temps pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4	116
Figure 69: Taux d'élimination de la Safranine en fonction du temps par le charbon actif d'Aldrich	117
Figure 70: Taux d'élimination de la Safranine en fonction de la dose pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4	118
Figure 71: Taux d'élimination de la Safranine en fonction de la dose par le charbon actif d'Aldrich	119
Figure 72: Taux d'élimination de la Safranine en fonction du pH pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4	120
Figure 73: Taux d'élimination de la Safranine en fonction du pH par le charbon	121
Figure 74: Effet de la température sur l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4	123
Figure 75: Effet de la température sur l'adsorption de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich	123
Figure 76: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés par le H_3PO_4	124

Liste Des Figures

Figure 77: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich	124
Figure 78: Isotherme d'adsorption de la Safranine sur les noyaux d'abricot activé chimiquement par le H_3PO_4	127
Figure 79: Isotherme d'adsorption de la Safranine sur le charbon actif d'Aldrich	127
Figure 80: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption de la Safranine sur les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4	129
Figure 81: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption de la Safranine sur le charbon actif	129
Figure 82: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la Safranine sur les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4	130
Figure 83: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la Safranine sur le charbon actif d'Aldrich	130
Figure 84: Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour la Safranine par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé	132
Figure 85: Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich	133
Figure 86: Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination de la Safranine par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé	133
Figure 87: Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich	134
Figure 88: Courbe de cinétique de la diffusion intra-particulaire pour l'élimination de la Safranine par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé	134
Figure 89: Courbe de cinétique de la diffusion intra-particulaire pour l'élimination de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich	135
Figure 90: Spectres d'absorption du Vert de Malachite et de la Safranine dans les solutions simples et binaires ($C_{initial\ en\ colorant}=10mg/L$)	138
Figure 91: Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite à 610nm	144
Figure 92: Courbe d'étalonnage de la Safranine à 470nm	145
Figure 93: Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène	157

Liste des Tableaux

Tableau 1: physisorption vs. Chimisorption	10
Tableau 2: Facteurs influençant sur différents types d'adsorbants	29
Tableau 3: la relation entre la surface spécifique et la porosité	32
Tableau 4: avantages et inconvénients du Charbon Actif en Poudre	33
Tableau 5: avantages et inconvénients du Charbon Actif Granulé	34
Tableau 6: utilisation d'un charbon actif	35
Tableau 7: composition chimique des noyaux d'abricot	47
Tableau 8 : valeurs de l'indice d'Iode pour les différents adsorbants	73
Tableau 9: Résultats du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les différents adsorbant	76
Tableau 10: Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents Adsorbants	77
Tableau 11: Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les Différents adsorbants	78
Tableau 12: Point de charge zéro des différents adsorbants	79
Tableau 13: valeurs de groupements fonctionnels obtenues pour les charbons Etudiés	80
Tableau 14: Taux de cendres pour les deux charbon	81
Tableau 15: Propriétés physicochimiques du vert de malachite oxalate(C.I.42000)	82
Tableau 16: Propriétés acido-basiques du vert de malachite	83
Tableau 17: propriétés physicochimique de la Safranine O	85
Tableau 18: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Vert de Malachite ($\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$)	89
Tableau 19: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage de la Safranine ($\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$)	90
Tableau 20: Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot pour $C_0=800$ et 900mg/L	92
Tableau 21: Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Vert de Malachite par le Charbon d'Aldrich pour $C_0=500$ et 700mg/l	92
Tableau 22: Résultats du temps d'équilibre du Vert de Malachite pour Tous les adsorbants	93
Tableau 23: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot pour $C_0=900$ et 1000mg/L	94
Tableau 24: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Vert de Malachite par le charbon d'Aldrich pour $C_0=500$ et 700mg/L	95
Tableau 25: Résultats de l'effet de la dose du Vert de Malachite pour tous les Adsorbants	95

Liste des Tableaux

Tableau 26: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄	96
Tableau 27: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich	97
Tableau 28: Valeurs optimales du pH pour l'adsorption du Vert de Malachite par les différents adsorbants étudiés	98
Tableau 29: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄	99
Tableau 30: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich	100
Tableau 31: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄ , et le charbon d'Aldrich.	102
Tableau 32: Résultats des isothermes d'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés, et le charbon actif Aldrich	104
Tableau 33: Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Vert de Malachite par les supports étudiés	109
Tableau 34: Constantes de Freundlich pour l'adsorption du Vert de Malachite par les supports étudiés.	109
Tableau 35: Résultats de cinétique d'adsorption du vert de Malachite par les deux charbons étudiés	114
Tableau 36 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot pour C ₀ =1600 et 1800mg/L	116
Tableau 37: Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de la Safranine par le Charbon d'Aldrich pour C ₀ =1000 et 1200mg/L	117
Tableau 38: Résultats du temps d'équilibre de la Safranine pour tous les adsorbants	117
Tableau 39: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot pour C ₀ =1800 et 2000mg/L	118
Tableau 40: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption de la Safranine par le charbon d'Aldrich pour C ₀ =1000 et 1200mg/L	119
Tableau 41: Résultats de l'effet de la dose de la Safranine pour tous les adsorbants	119
Tableau 42: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄	120
Tableau 43: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich	121

Liste des Tableaux

Tableau 44: Valeurs optimales du pH pour l'adsorption de la Safranine par les différents adsorbants étudiés	122
Tableau 45: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄ .	122
Tableau 46: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich	123
Tableau 47: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H ₃ PO ₄ , et le charbon d'Aldrich	125
Tableau 48: Résultats des isothermes d'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés, et le charbon actif Aldrich	126
Tableau 49: Constantes de Langmuir pour l'adsorption de la Safranine par les supports étudiés	131
Tableau 50: Constantes de Freundlich pour l'adsorption de la Safranine par les supports étudiés	131
Tableau 51: Résultats de cinétique d'adsorption de la Safranine par les deux charbons étudiés	135
Tableau 52: Résultats de la méthode de la première dérivée pour le Vert de Malachite et de la Safranine dans les solutions simples et binaires	140
Tableau 53: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Vert de Malachite $\lambda_{\max} = 610$ nm	143
Tableau 54: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage de la Safranine $\lambda_{\max} = 470$ nm	144
Tableau 55: Résultats des récupérations, erreurs et le moyenne des erreurs du Vert de Malachite et de la Safranine dans le mélange binaire	146
Tableau 56: Résultats de l'adsorption du Vert de Malachite en absence et en présence de la Safranine (charbon actif activé par H ₃ PO ₄)	148
Tableau 57: Résultats de l'adsorption de la Safranine en absence et en présence du Vert de Malachite (charbon actif activé par H ₃ PO ₄)	149
Tableau 58 : valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène	157
Tableau 59 : résultats des isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène par les noyaux d'abricot brut, activés, et le charbon d'Aldrich	158

Introduction	2
---------------------	----------

CHAPITRE I : L'ADSORPTION

Introduction	5
I.1. Généralités sur l'adsorption	5
I.2. Principe et applications	6
I.2.1. Principe	6
I. 2.2 Applications	8
I.3. Types d'adsorption	8
I.3.1. Physisorption	8
I.3.2. Chimisorption	9
I.3.3. Cas particulier: persorption	10
I.3.4. Physisorption par opposition à chimisorption	10
I.4. Considérations théoriques	11
I.4.1. Equilibre d'adsorption	11
I.4.2. Théories de l'adsorption	12
I.4.2.1 Théorie de la couche mono moléculaire	12
I.4.2.2. Théorie de la couche multi moléculaire	13
I.4.2.3. Théorie de la condensation capillaire	13
I.4.3. Quelques modèles d'adsorption	13
I.4.3.1. Modèle de Freundlich	14
I.4.3.2. Modèle de Langmuir	15
I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption	16
I.4.4.1. Concentration	16
I.4.4.2. Vitesse d'adsorption	16
I.4.4.3. Nature de l'adsorbant	16
I.4.4.4. La nature de l'adsorbat	17
I.4.4.5. La température	17
I.4.5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption	17
I.4.5.1. Coefficient de distribution	18
I.4.6. Cinétique d'adsorption	19
I.4.6.1. Modèles cinétiques	19
a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	20

b. Modèle cinétique du pseudo second ordre	21
I.4.6.2 Diffusion intra-particule	22
I.5. L'adsorption compétitive	23
I.5.1. Modélisation des isothermes d'équilibre multi-solutés	24
I.5.1.1. Modèles mono-soluté étendus en modèles multi-solutés	24
a. Modèles de FREUNDLICH étendu	24
b. Modèle de LANGMUIR modifié	25
I.5.1.2. Modèles pour l'adsorption compétitive	26
a. Modèle « IAST »	26

CHAPITRE II : ADSORBANTS

II.1. Les milieux adsorbants	28
II.2. Les facteurs influençant la capacité d'un adsorbant	28
II.3. Types d'Adsorbants.	29
II.3.1. Adsorbants hors charbons actifs	29
II.3.1.1. Gel de silice	29
II.3.1.2. Alumine activée:	30
II.3.1.3. Argiles activées 'ou terres décolorantes'	30
II.3.1.4. Tamis moléculaires	30
II.3.2. Charbons actifs.	31
II.3.2.1. Structure poreuse du charbon actif	31
II.3.2.2. Formes de charbon actif	32
II.3.2.2.1 Charbon actif en poudre	32
a. Avantages et inconvénients d'un charbon actif en poudre	33
II.3.2.2.2 Charbon actif granulé	33
b. Avantages et inconvénients d'un charbon actif granulé	34
II.3.2.3. Utilisation d'un charbon actif	35
II.3.2.4. Utilisations spécifiques	36
II.3.2.5. Sources du charbon actif	36
II.4. Constitution des matériaux végétaux	37
II.4.1. La cellulose	37
II.4.2. L'hémicellulose et les pectine	38
II.4.3. La lignine	39
II.5. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif.	40
II.5.1. La pyrolyse	40

II.5.2. Activation d'un matériau végétal	41
II.5.2.1. Activation physique	41
II.5.2.2. Activation chimique	42
II.5.2.3. Effet de lavage avec de l'acide	42
II.6. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption.	42
II.7. Groupements fonctionnels et sites actifs	43
II.8. Adsorbant étudié	45

CHAPITRE III : CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF

III.1. Introduction	49
III.2. Descriptions des différentes techniques de caractérisation	49
III.2.1. Détermination de la surface spécifique	49
III.2.2. Méthode de Brunauer- Emmett-Teller	50
III.2. 3. Indice d'iode	52
III.2.4. Indice de bleu de méthylène	53
III.2.5. Indice du phénol.	53
III.2.6. Méthode de Boehm	53
III.2.7. Analyse FTIR	54
III.2.7.1. La spectrométrie infrarouge	54
III.2.7.2. Principe de l'analyse infrarouge	54
III.2.7.3. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge	55
III.2.8. Microscope Electronique à Balayage "MEB"	55

CHAPITRE IV : LES COLORANTS

IV.1. Introduction	57
IV.2. Généralités sur les colorants	57
IV.2.1. Historique	57
IV.2.2. Définition	58
IV.3. Nature des colorants	58
IV.3.1. Colorants naturels	58
IV.3.1.1. les colorants à mordant	58
IV.3.1.2. les colorants de cuve	59
IV.3.2. Colorants synthétiques	59
IV.4. Classification des colorants	59
IV.4.1. Classification chimique	59
a) Colorants anthraquinoniques.	59

b) Colorants azoïques	60
c) Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane	60
d) colorants indigoïdes	61
e) colorants nitrés et nitrosés	61
IV.4.2. Classification tinctoriale	62
IV.4.2.1. Colorants solubles dans l'eau	62
a. colorants acides ou anioniques	62
b. colorants basiques ou cationiques	.62
c. colorants à complexe métallique	63
d. colorants réactifs	63
IV.4.2.2. Colorants insolubles dans l'eau	63
IV.5. Utilisation des colorants.	63
IV.6. Nécessité de traiter les effluents textiles	64
IV.6.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?	64
IV.6.2. Méthode de traitement des rejets liquides	66

CHAPITRE V : LA PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. Préparation de l'adsorbant	69
V.2. Caractérisations du charbon préparé	71
V.2.1. Indice d'iode	71
V.2.1.1. Définition	71
V.2.1.2. Méthode iodométrique	71
V.2.1.3. Préparation des solutions	71
V.2.1.4. Détermination de l'indice d'iode	72
V.2.2. Adsorption du Bleu de Méthylène	74
V.2.3. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène	77
V.2.4. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène	78
V.2.5. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})	79
V.2.5.1. Protocole expérimental	79
V.2.6. Test de Boehm	80
V.2.7. Taux de cendres:	81
V.3. Choix des Molécules étudiées	82
V.3.1. Le Vert de malachite	82
V.3.1.1. Définition	82
V.3.1.2. Propriétés acidbasiques.	83
V.3.1.3. Utilisation	83
V.3.1.4. Toxicité et sécurité.	84
V.3.2. La Safranine:	84

V.4. Dosage par spectrophotométrie.	85
V.4.1. Introduction:	85
V.4.2. Principe de la spectrophotométrie	86
V.4.3. Loi d'Absorption	87
V.4.3.1. Loi de Beer – Lambert.	87
V.4.4 Les avantages de l'analyse spectrophotométrique	88
V.4.5. Erreurs et précautions à prendre pour les éviter	88
V.4.6. Etablissement des courbes d'étalonnage	88
V.4.6.1. Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite	89
V.4.6.2. Courbe d'étalonnage de la Safranine	90
V.7. Test d'Adsorption.	91
V.7.1.L'étude de l'adsorption du Vert de Malachite dans la solution simple.	91
V.7.1.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	91
V.7.1.2. Etude de la dose de l'adsorbant	94
V.7.1.3. Etude de l'effet du pH	96
V.7.1.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Vert de Malachite.	99
V.7.1.5. Isothermes d'adsorption du Vert de Malachite	103
V.7.1.5.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	103
V.7.1.6. Cinétique d'adsorption du Vert de Malachite	110
V.7.2. Etude de l'adsorption de la Safranine dans la solution simple	116
V.7.2.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	116
V.7.2.2. Etude de la dose de l'adsorbant	118
V.7.2.3. Etude de l'effet du pH	120
V.7.2.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption de la Safranine.	122
V.7.2.5. Isothermes d'adsorption de la Safranine	126
V.7.2.5.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	126
V.7.2.6. Cinétique d'adsorption de la Safranine	132
V.7. 3. Etude de l'adsorption du Vert de Malachite et la Safranine dans le mélange binaire	137

V.7.3.1. Etude spectrophotométrique UV/Visible du mélange binaire	137
V.7.3.1.1. Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite à 610nm	143
V.7.3.1.2. Courbe d'étalonnage de la Safranine à 470nm	144
V.7.3.2. Effet de la concentration initiale des colorants sur l'adsorption dans le mélange binaire	147
Conclusion	153
Références bibliographiques	160

INTRODUCTION :

"Environnement" qui d'entre nous peut survivre sans environnement?, un milieu qui nous assure toutes les conditions de vie physique, chimique, biologique, sociologique...etc.

C'est une offre divine car le Bon Dieu a dit:

" Il a établi la terre pour l'humanité. On y trouve des fruits et des palmiers aux fruits recouverts d'une enveloppe; les grains dans leur épis et la plante aromatique."

L'homme à son tour menace son environnement. La nécessité de se développer lui a fait oublier sa noble mission qui est de bien veiller sur la sécurité et l'équilibre de son environnement.

L'homme moderne est apparu tardivement sur la terre, les premiers hommes peu nombreux et dépourvus de moyens techniques, ont vécu pendant longtemps en harmonie avec leur milieu, preuve de la relation humaine avec la nature car en voyant l'adaptation animale avec son milieu, la raison humaine a développé son mode de vie, le besoin de manger, de boire, de s'habilleretc. donc survivre signifiait bien connaître les plantes et les animaux, soudainement cet équilibre s'ai perturbé avec la première révolution agricole au Néolithique, qui a favorisé l'érosion du sol et la régression de la végétation 8% de la surface du territoire de la chine actuelle sont boisés, alors que la proportion était de 70% au début du Néolithique.

Selon la FAO la planète a perdu en moyenne 9millions d'hectares de forêts chaque année depuis 1990 principalement dans les régions tropicales.

Tant que les hommes sont restés peu nombreux et leur moyens techniques rudimentaires, leur impact sur la nature a été limité et localisé.

Mais aujourd'hui il ya plus de six milliards de personnes sur terre et certaines régions sont surpeuplées, les besoins en terres cultivables, en matières premières et en source d'énergies croissent constamment et les moyens techniques permettant de modifier ou même de détruire le milieu ont une puissance considérable, le passage du séisme à la catastrophe nucléaire du Japon le 12 Mars 2011 est un exemple concret argumentant cette idée.

L'effet de serre est une autre ennui pour l'humanité; depuis 1850 la température moyenne de la surface du globe a augmenté de près de 1°C et si ces émissions en gaz carbonique continuent de croitre à ce rythme, les spécialistes prévoient une élévation de la température entre 2et 6°, aux conséquences incalculables.

La pollution des eaux est un sujet menant à se poser des questions très pertinentes :quelles sont les caractéristiques de la pollution? Quelle en est l'origine? Quelle est la part de l'agriculture, de l'industrie? Quelle sont les pratiques en cause ? quelle est l'importance relative de la pollution diffuse et de la pollution accidentelle? Quelles sont les ressources en eaux les plus vulnérables à ce type de pollution?

En absence d'un tel diagnostic, les conclusions auxquelles on peut aboutir par une approche adaptée, ne présentent aucun caractère de fiabilité et les actions que l'on entreprendra risquent de rester sans effet sur les pratiques ou sur la qualité de l'eau.

" Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme" à la lumière de cette fameuse expression d'ANTOIN- LAURENT DE LAVOISIER, et en se focalisant sur la pollution causée par l'industrie textile, et pour rester dans le cadre du développement durable; l'idée de ce travail est née en valorisant un déchet végétal en l'occurrence les noyaux d'abricot pour en produire du charbon actif économique par rapport aux charbons commerciaux afin d'éliminer les polluants se trouvant dans les eaux de rejets industriels plus précisément les rejets textiles.

Le choix des polluants s'est porté sur le "Le VERT de MALACHITE" et " La SAFRANINE".

Ce travail comporte deux parties:

Une théorique consacrée à l'adsorption, aux types d'adsorbants, au colorant, la méthode d'analyse, et le matériau précurseur.

Et une deuxième pratique qui comportera tous les tests et expériences menant à la réalisation de ce travail nécessaire pour l'élimination de ces polluants cités ci-dessus en solution simples et binaires.

CHAPITRE01

INTRODUCTION

A la surface d'un solide, il y a des liaisons non utilisées, on peut les considérer comme un polyradical dont les liaisons peuvent être saturées par des atomes, ions ou molécules étrangers. A l'intérieur d'un solide, les atomes (ou molécules) sont entourés par d'autres (atomes) d'une manière équilibrée et sont donc attirés également dans toutes les directions.

I.1. Généralités sur l'adsorption

Le terme "**Adsorption**" a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

L'adsorption constitue une méthode efficace de séparation des mélanges gazeux ou liquides dans les constituants différents par leur structure chimique.

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice des deux milieux et qui consiste en une adhésion des molécules à la surface de la matière adsorbante grâce à l'attraction moléculaire, cela implique que seules les espèces se trouvant à la surface de la matière adsorbante sont actives, tandis que celles qui se trouvent au sein de celle-ci ne participent pas par ce que leurs forces d'attraction sont neutralisées par celles des espèces voisines.

L'adsorption constitue un procédé de récupération des constituants d'un mélange gazeux ou liquide par une matière solide généralement poreuse appelée "**adsorbant**"; le constituant récupéré s'appelle "**adsorbat**".

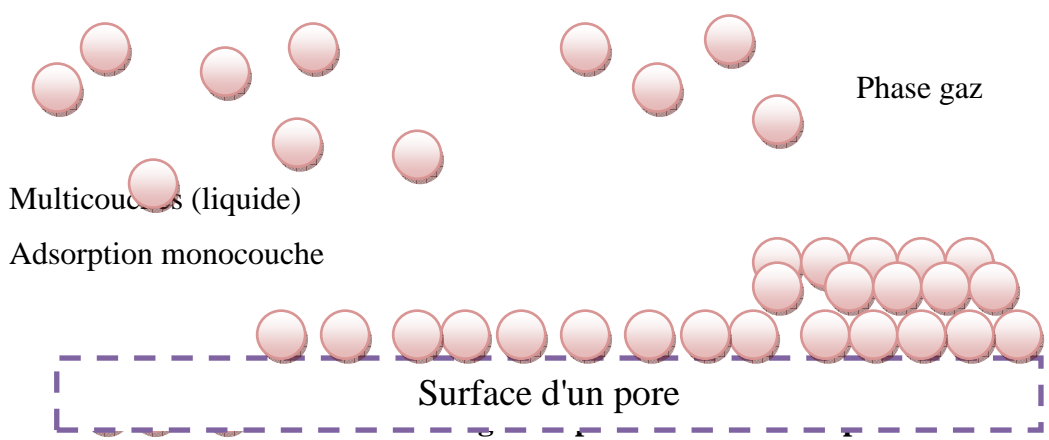
L'adsorption en état gazeux est employée pour le séchage et la purification des gaz ainsi que la récupération de certains constituants contenus dans des gaz naturels et industriels. En phase liquide, elle est utilisée pour la purification des fractions pétrolières et des huiles de graissage, pour la récupération des hydrocarbures aromatiques et l'épuration des monomères obtenus dans la production des résines des matières plastiques.

I.2.Principe et applications

I.2.1.Principe

Les interactions responsables de l'adsorption peuvent être des forces de Van der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues "facilement". La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz: elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores, voir figure1 dans la page ci dessous.

Une image est celle de la formation de buée sur une vitre froide allant jusqu'à la formation d'eau liquide. On comprend l'utilité de solides microporeux à grande surface interne pour obtenir de grandes quantités fixées dans un petit volume.



L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat (Fig.2) est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle de l'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grandes intensités (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique) ; ce qui rend en général le processus irréversible.

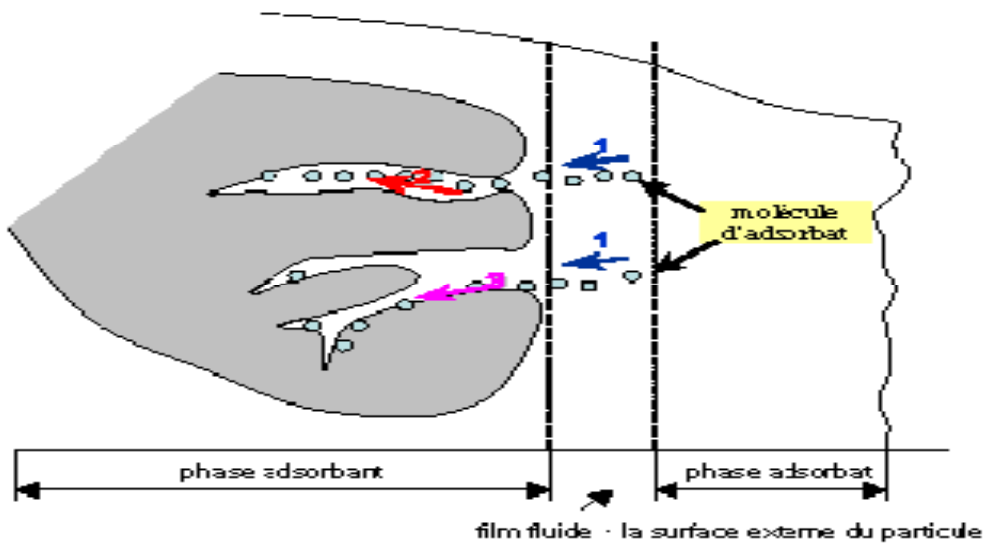


Figure2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

Les trois modes classiques de l'adsorption sont:

- L'adsorption d'un gaz pur par un adsorbant, ce qui se manifeste par la chute de pression du gaz mis en contact avec l'adsorbant.
- L'adsorption d'un mélange gazeux binaire A+B, si B n'est pas adsorbable, l'adsorption du constituant A est la même que s'il était à une pression égale à sa pression partielle. Dans le cas où A et B peuvent être adsorbés, on doit tenir compte de trois paramètres; en supposant la pression et la température constante, l'adsorption sera fonction de la composition de la phase gazeuse.
- L'adsorption d'un mélange liquide; utilisable sur le plan pratique dans le cas des mélanges présentant un phénomène d'adsorption préférentielle

I.2.2.Applications

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir:

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on peut citer:

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et de la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'absorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

I.3. Types d'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbé et la surface d'adsorption, on distingue, les types de l'adsorption suivants:

I.3.1. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbé dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide. Si, parfois, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps plus au moins long, on admet que cela vient du fait que l'adsorption superficielle est accompagnée d'autre phénomène: dissolution du gaz dans les solides et condensation capillaire dans les pores et les capillaires du solide. On la désigne parfois sous le nom de sorption;
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

I. 3.2.Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaisons de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée lors de l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 KJ/mol), environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique;
- La non réversibilité;
- Une spécificité marquée, dans le sens qu'un adsorbant déterminé se fixe sur certains adsorbats; propriété utilisée par la catalyse hétérogène'.

I.3.3.Cas particulier « persorption »

Elle constitue un cas particulier de l'adsorption chimique. Certaines molécules d'une substance sont retenues dans les canaux de réseau cristallographique de l'adsorbant jouant ainsi le rôle d'un tamis moléculaire. Par exemple, les aluminosilicates qui retiennent par persorption l'eau, le méthanol, etc.

I.3.4. Physisorption par opposition à chimisorption

Le tableau 1 regroupe quelques caractéristiques de ces deux types d'adsorption

Tableau1:physisorption vs. chimisorption.

paramètre	Adsorption physique	Adsorption chimique
adsorbant	Tous les solides	Quelques solides
adsorbat	Tous les gaz en dessous de la Température critique	Quelque gaz réactifs chimiquement
Domaine de température	Basse température	A haute température
Chaleur d'adsorption	basse	élevée
Vitesse Energie d'activation	Très rapide, Ea très faible	Non activée, Ea faible, activée, Ea très élevée
recouvrement	Multicouches possible	monocouche
réversibilité	Hautement réversible	Souvent irréversible
importance	Détermination de la surface spécifique et taille des pores	Elucidation de la cinétique d'adsorption

I.4. Considérations théoriques

I.4.1. Equilibre d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre thermodynamique entre adsorbat et adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature de deux phases, la pression

partielle (ou concentration) de l'adsorbat et la température.

L'adsorption est facilement réversible, semblable à la condensation dans une transformation évaporation-condensation. Etant plus facile (au point de vue expérimental) de se placer dans des conditions isothermes que dans des conditions isobares, on présente de préférence les données relatives à l'adsorption par une isotherme dite d'adsorption (ou isotherme de Gibbs) sur un diagramme de coordonnées: quantité (volume) de gaz absorbé-pression partielle (ou concentration) en phase gazeuse.

En fonction du couple adsorbant-adsorbat et de façon à obtenir l'adsorbant, il est possible de classer les isothermes comme sur la figure 3.

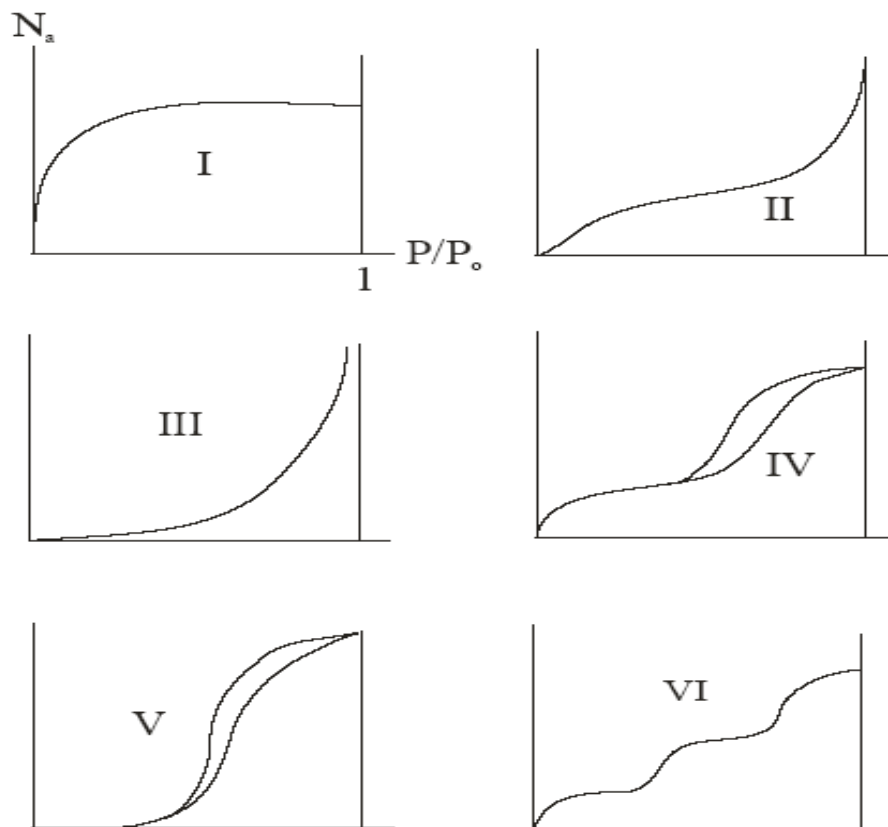


Figure3: Différents types d'isotherme d'adsorption selon la classification IUPAC.

On observe que les différentes isothermes s'arrêtent à une pression de saturation, pression qui dépend du système adsorbant et de la température.

L'étude systématique des isothermes de nombreux systèmes permet de conclure que les trois premières formes sont les plus représentatives, et la seconde de loin la plus répandue. La forme de cette isotherme en S s'explique par le fait que lorsque la pression à l'équilibre se rapproche de la pression de liquéfaction, il existe plusieurs couches monomoléculaires adsorbées.

I.4.2. Théories de l'adsorption

L'un des buts poursuivis par la recherche dans le domaine de l'adsorption est d'établir des équations permettant de rendre compte de la forme des isothermes.

I.4.2.1. Théorie de la couche mono moléculaire

Cette théorie développée par Langmuir considère que la substance adsorbée (adsorbat) forme une couche mono moléculaire à la surface de l'adsorbant. Ainsi, suite à leur attraction réciproque, les molécules de gaz entrant en contact avec la surface du solide y sont retenues; les molécules en collision avec une molécule déjà absorbée rebondissent immédiatement dans la phase gazeuse.

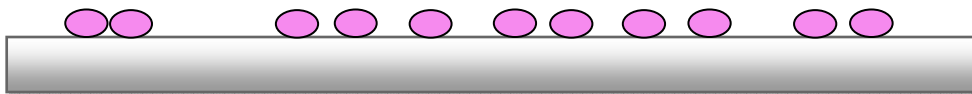


Figure 4: Modèle d'adsorption en monocouche.

I.4.2.2. Théorie de la couche multi moléculaire:

La théorie proposée par Langmuir et Brunauer admet le dépôt successif de plusieurs niveaux de molécules qui forment une couche multimoléculaire.

Cela s'explique par les attractions entre les molécules adsorbées, ainsi que par l'attraction exercée par la surface du solide au-delà de la première couche, donc la formation d'une couche multimoléculaire.

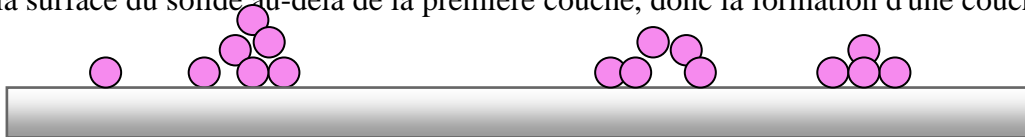


Figure 5: Modèle d'adsorption multicouche.

I.4.2.3. Théorie de la condensation capillaire

Cette théorie considère que l'adsorption résulte de la condensation des vapeurs d'une substance adsorbée suite à la diminution de la pression de saturation dans les pores et les capillaires du solide.

Lorsque les adsorbants contiennent des pores de très petit diamètre (quelques nanomètres), il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. Elle se traduit par

des portions d'isothermes ou les pressions d'équilibre apparent qui sont supérieures "respectivement inférieures dans le cas de la désorption).

I.4.3. Quelques modèles d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un liquide ou gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et de la structure poreuse du solide.

Comme on l'a déjà indiqué, la quantité d'adsorption fixée à une température donnée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une isotherme d'adsorption. La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

Quelques modèles d'adsorption sont décrits ci-dessous:

I.4.3.1. Modèle de Freundlich

En 1909, Freundlich a observé que l'adsorption des corps dissous par le récipient qui les contient ne semble pas conduire à des couches d'épaisseur dépassant celle d'une molécule, il a donc proposé une relation décrivant bien l'équilibre représenté par l'équation suivante (1):

$$\frac{x}{m} = k_f C_{eq}^{1/n} \quad \dots\dots \quad (1)$$

La constante k_f est égale à la valeur de x/m lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [1]. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est souvent utilisé dans les eaux de rejet. La représentation de $\log(x/m)$ en fonction de $\log(C_{eq})$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(k_f)$.

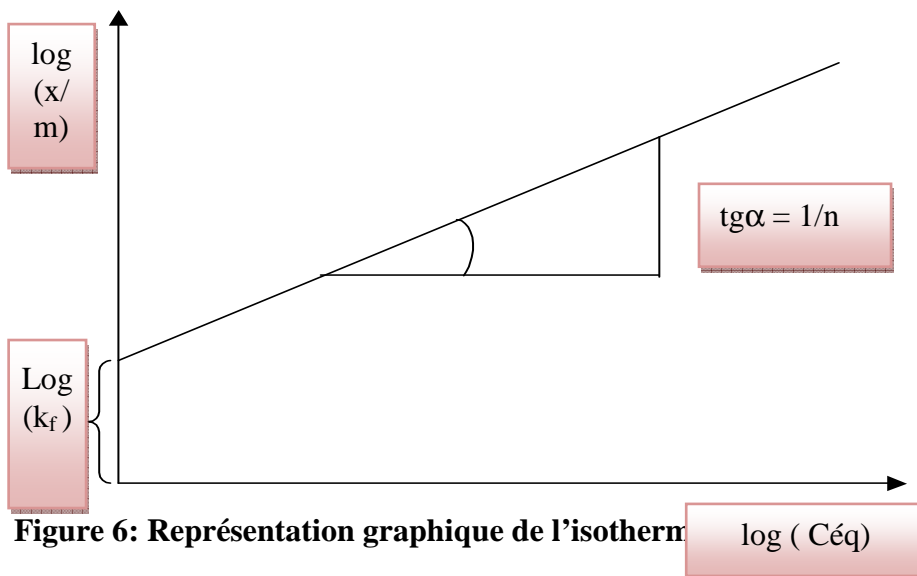


Figure 6: Représentation graphique de l'isotherme

I.4.3.2. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes:

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle a deux paramètres à la forme suivante (2):

$$\frac{X}{m} = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Avec:

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

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

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

b : capacité maximale d'adsorption.

La représentation graphique de **C_{eq} / (x/m)** en fonction de **C_{eq}** est donc une droite d'ordonnée à l'origine **1/k_Lb**, et de coefficient angulaire **1/b**.

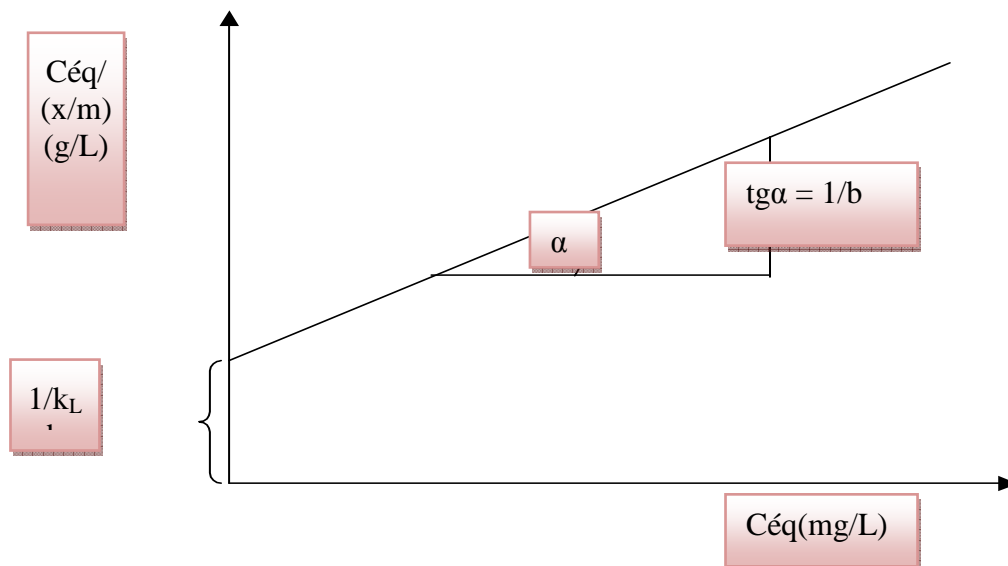


Figure 7: Représentation graphique de l'isotherme de Langmuir.

I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption

Comme tous les phénomènes, l'adsorption dépend de quelques facteurs qui influent sur le déroulement de cette dernière:

I.4.4.1. Concentration

Pour les faibles concentrations de produit à dissoudre, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

I.4.4.2. Vitesse d'adsorption

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

I.4.4.3. Nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide peut avoir lieu le plus souvent dans le cas du mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent; Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide participent à l'adsorption tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général appelés « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [2],[3].

I.4.4.4. La nature de l'adsorbat

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

I.4.4.5. La température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température. Et à des températures plus élevées, il s'agit probablement d'une chimisorption.

I.4.5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Dans le but de caractériser les adsorbants on utilise les isothermes d'adsorption, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées.

Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

I.4.5.1. Coefficient de distribution :

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour de faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [4], [5]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \dots\dots\dots (3)$$

Avec

- K_d : coefficient de distribution (L/g)
- C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)
- C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)
- V : volume de l'adsorbat (mL)
- m : masse de l'adsorbant (g)

L'enthalpie et l'entropie sont déterminées à partir de La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz(4) :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots (4)$$

Associées à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff(5) :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \dots\dots\dots(5)$$

Qui nous permettent d'obtenir l'équation suivante (6):

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (6)$$

Le tracé de la droite $\ln K_d = f(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente.

On dit que l'adsorption est spontanée, si l'énergie libre est négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 50 \text{ KJ/mol}$) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

I.4.6. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [6].

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- **Le transfert de masse externe**, étape impliquant le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- **Le transfert de masse interne**, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- **L'adsorption proprement dite**, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption et on l'appelle l'étape limitante".

I.4.6.1. Modèles cinétiques

Afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption, on utilise divers modèles de la cinétique d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [7], [8]. Deux modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante : [9]

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \dots\dots\dots(7)$$

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



$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad \dots (8)$$

Avec

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (*heure*⁻¹)

t : Temps de contact (*heure*)

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

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

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $k_1 / 2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$.

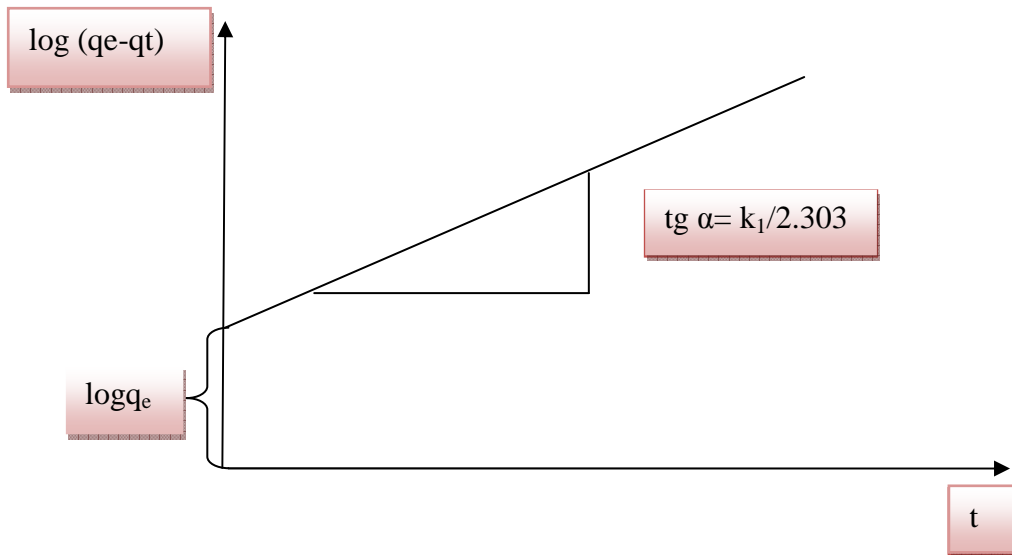


Figure 8: Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre.

b. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [10], [11] est le suivant:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad \dots\dots\dots(9)$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad \dots\dots\dots(10)$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

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

q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg / g) par le matériau à l'instant t .

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

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}).

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

I.4.6.2. Diffusion intraparticulaire

La vitesse de diffusion intraparticulaire est déterminée en utilisant l'équation suivante [12] :

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

Avec

k_{int} : constante de la vitesse de diffusion ($mg/g \cdot min^{-1/2}$)

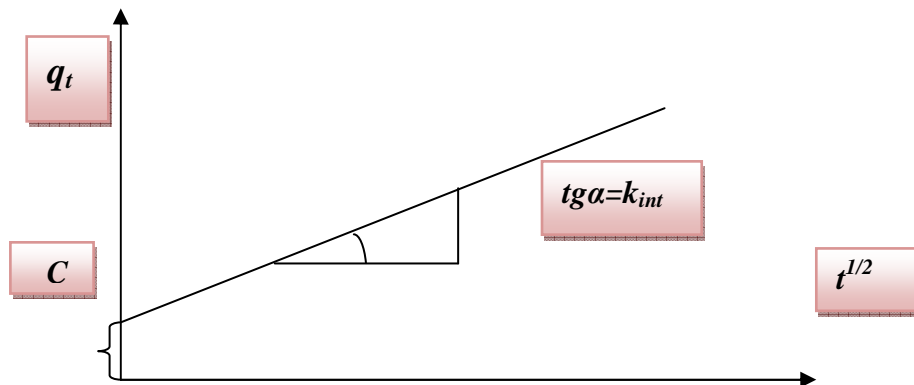


Figure10: Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule.

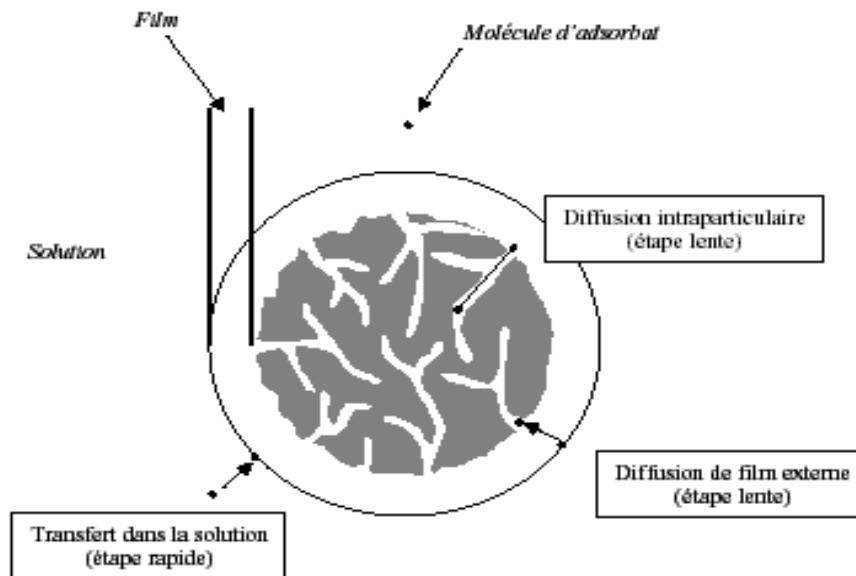


Figure 11: Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif (d'après KNAPPE et SNOEYINK, 1995) [13].

I.5. L'adsorption compétitive

Dans l'application de l'adsorption pour la purification des eaux usagées, la solution sera normalement un mélange de beaucoup de composés plutôt que simple. Les interactions de ces composés peuvent mutuellement augmenter ou diminuer la capacité d'adsorption.

Généralement un mélange de différents adsorbats peut exhiber trois types de comportement possibles :

- Synergisme : Action coordonnée de plusieurs organes dans l'accomplissement d'une fonction.
- Antagonisme : Lutte, opposition.
- Non-interaction

Quand plusieurs composants sont présents, des phénomènes de concurrence pour les sites d'adsorption se produisent et mènent à une formulation mathématique plus complexe de l'équilibre. Les différentes constantes d'adsorption peuvent ne pas définir exactement le comportement à plusieurs éléments d'adsorption des mélanges de colorants.

Les facteurs qui influencent sur l'adsorption, et la préférence d'un adsorbant pour différent adsorbat sont liés aux caractéristiques des sites d'adsorption par exemple les groupements fonctionnels, la structure et les propriétés de la surface, ainsi que les caractéristiques des adsorbats comme la concentration, la taille ionique, la structure

moléculaire, le poids moléculaire, la nature ionique ou le potentiel standards de réduction...ainsi que la chimie des solutions par exemple le pH, concentration [14].

I.5.1. Modélisation des isothermes d'équilibre multi-solutés

Il est bien connu que l'adsorption est sujette à des compétitions dont celles inhérentes à la présence de matières organiques naturelles (ou anthropiques) présentes dans les eaux à traiter. La bibliographie dans son ensemble considère deux groupes de modèles multi solutés, le groupe de ceux dérivant des modèles mono-soluté classiques (principalement à partir de Langmuir) et celui des modèles établis spécifiquement pour prédire les effets de la compétition de plusieurs composés adsorbables sur les mêmes sites (notamment le modèle de « IAST »). Bien qu'étant loin d'être exhaustive, cette partie de la bibliographie présente les principaux modèles connus, dont certains seront utilisés dans la suite de notre travail.

I.5.1.1. Modèles mono-soluté étendus en modèles multi-solutés

LIMOUSIN *et al.* (2007) a publié récemment une revue bibliographique sur les modèles d'isothermes de sorption que nous avons utilisée comme base pour cette partie de notre synthèse bibliographique.

a. Modèles de FREUNDLICH généralisé [14]

La forme empirique prolongée de l'isotherme de Freundlich est limitée aux mélanges binaires, et contient six paramètres (x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2) qui sont les constantes prolongées du modèle de Freundlich des deux composants du mélange binaire, ce modèle peut être donné par cette équation :

$$q_{\text{éq},1} = \frac{k_{F,1} \cdot C_{\text{éq},1}^{1/(n_1+x_1)}}{C_{\text{éq},1}^{x_1+y_1} \cdot C_{\text{éq},2}^{z_1}} \quad (12)$$

$$q_{\text{éq},2} = \frac{k_{F,2} \cdot C_{\text{éq},2}^{1/(n_2+x_2)}}{C_{\text{éq},2}^{x_2+y_2} \cdot C_{\text{éq},1}^{z_2}} \quad (13)$$

Où :

$K_{F,1}$ $K_{F,2}$, n_1 , n_2 : coefficient de l'isotherme (mono-soluté) de Freundlich
($q_e = k_F \cdot C_{\text{éq}}$) de chaque composant.

x_i , y_i , z_i : constantes de Freundlich étendues de chaque composant

b. Modèle de LANGMUIR modifié [14]

Bien que l'isotherme mono-soluté de Langmuir soit largement utilisé, sa linéarisation donne souvent des résultats médiocres que certains auteurs expliquent par l'existence de plusieurs types d'adsorption. D'autres auteurs proposent une compétition entre plusieurs espèces pour expliquer la faiblesse de l'application du modèle Langmuir monosoluté.

Dans ce cas, la forme étendue du modèle de Langmuir pour la compétition entre N espèces est la suivante :

$$q_{\text{éq},i} = \frac{q_{i,\text{max}} \cdot k_{a,i} \cdot (C_{\text{éq},i} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N k_{a,j} (C_{\text{éq},j} / \eta_j)} \quad (14)$$

Où

$K_{a,i}$ et $q_{i,\text{max}}$: paramètres de l'isotherme mono-soluté de Langmuir.

η_i : constante de l'isotherme de Langmuir modifié de chaque composant

I.5.1.2. Modèles pour l'adsorption compétitive [13]

a. Modèle « IAST »

Le modèle dit de la théorie de la solution adsorbée idéale (« Ideal Adsorbed Solution Theory »), que nous appellerons par la suite « modèle IAST », a été initialement établi par MYERS et PRAUSNITZ (1965) pour l'adsorption en phase gazeuse. Il a été ensuite étendu aux solutions aqueuses diluées par RADKE et PRAUSNITZ (1972).

Ce modèle utilise très souvent les paramètres de l'isotherme monosoluté de Freundlich, sous la forme suivante :

$$C_{0i} - q_{ei} \cdot m_s = \frac{q_{ei}}{\sum_{j=1}^N q_{e,j}} \left(\frac{\sum_{i=1}^N q_{ej} \cdot \gamma_j}{\gamma_i \cdot k_{Fi}} \right)^{\gamma_i} \quad (15)$$

Où :

$\gamma_i = 1/n_i$: de l'isotherme de Freundlich ($q_e = K_F \cdot C_{\text{éq}}$)

γ_i , γ_j et $K_{F,i}$: paramètres de l'isotherme de Freundlich mono-soluté pour chacun des composés entrant en compétition $q_{e,i}$, $C_{e,i}$, $C_{0,i}$: concentrations du composé ciblé, au contact de la concentration m_s en adsorbant.

CHAPITRE02

Un adsorbant est une matière solide poreuse servant de substrat sur laquelle se fixe l'adsorbat.

II.1. Les milieux adsorbants

Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles sont les argiles et les terres décolorantes ; puis à la fin du XIX siècle les charbons actifs ont vu le jour.

Durant la première guerre mondiale, les gels de silice sont apparus, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945, sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolites naturelles et en 1950 les premières zéolites synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants [15].

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [16].

[17] Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique 'végétale ou animale', soit de nature minérale.

II.2. Les facteurs influençant la capacité d'un adsorbant

Les facteurs qui influent sur la capacité d'un adsorbant sont:

- ✓ La surface spécifique.
- ✓ la taille des pores.
- ✓ La polarité.

En voici quelques valeurs présentées dans le tableau ci-dessous:

Tableau 2:Facteurs influençant sur différents types d'adsorbants.

Adsorbant	Porosité interne (%)	Surface spécifique (m ² /g)
Alumine activée	25-30	235
Gel de silice	Variable	300-800
Montmorillonites (argile)	30-50	50-300
Zéolithes	20-60	300-600
Charbon de coque	50-80	800-1500
Charbon de tourbe	55	500-1600

II.3. Types d'Adsorbants [17]

II.3.1. Adsorbants hors charbons actifs

Les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie sont les suivants:

II.3.1.1. Gel de silice

Le gel de silice se présente sous forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m², dont la taille de pores varie de 20 à 50 Å.

Il s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement dans la déshydratation des gaz et liquides également au fractionnement des hydrocarbures.

II.3.1.2. Alumine activée

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500 m² avec des pores de 20 à 140 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde de l'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides.

II.3.1.3. Argiles activées 'ou terres décolorantes'

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argile (bentonite, kaolinite, terre de Fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité de l'acide chlorhydrique.

L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport SiO₂ / Al₂O₃ plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important.

La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant.

II.3.1.4. Tamis moléculaires

Du groupe des aluminosilicates cristallins, les tamis moléculaires appartiennent à la famille de minéraux connue sous le nom des "Zéolithes". Leur structure cristalline consiste essentiellement en un squelette tridimensionnel de tétraèdres de SiO₄ et de AlO₄, reliés entre eux par la mise en commun d'atomes d'oxygènes. Les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme, par exemple la séparation des hydrocarbures à chaîne linéaire et des hydrocarbures à chaînes ramifiées ou cycliques.

II.3.2. Charbons actifs

Les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre, la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, Les molécules les plus lourdes des composés aromatiques des hydrocarbures substitués sont au contraire bien fixées, contrairement aux molécules les plus simples celles qui contiennent moins de trois atomes de carbone.

La composition chimique du charbon actif dépend de la nature de la matière première initiale ainsi que des traitements qu'elle peut subir (activation). Ils peuvent renfermer en dehors du carbone : de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote ou du phosphore ou du calcium. La présence de l'oxygène et de l'hydrogène détermine les propriétés chimiques du charbon actif.

Les charbons actifs contiennent un nombre considérable de cavités ou pores ce qui leur confère une surface de contact considérable comprise entre 700 et 2500 m²/g.

La figure 12 représente la structure du charbon actif :

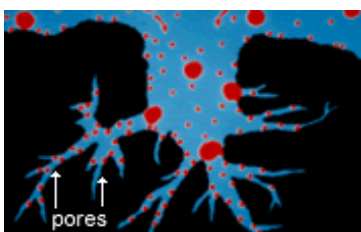


Figure 12: La structure d'un charbon actif

II.3.2.1. Structure poreuse du charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité [18], selon la définition de l'IUPAC [19], la porosité est classifiée de la manière suivante :

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

La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [20]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores.

Le tableau suivant en donne quelques caractéristiques :

Tableau 3: la relation entre la surface spécifique et la porosité.

	Micro pores	Méso pores	Macro pores
Diamètre (Å)	<20	20-500	>500
Volume poreux (cm ³ /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Surface spécifique (m ² /g)	100-1000	10-100	0,5-2

II.3.2.2. Formes de charbon actif:

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

II.3.2.2.1 Charbon actif en poudre

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



Figure 13: Charbon actif en poudre

c. Avantages et inconvénients d'un charbon actif en poudre

Tableau 4:avantages et inconvénients du Charbon Actif en Poudre.

avantages	inconvénients
Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.	Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

II.3.2.2.2 Charbon actif granulé

Le Charbon actif granulé peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [21]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm).



Figure14: Charbon actif granulé

d. Avantages et inconvénients d'un charbon actif granulé:

Tableau 5:avantages et inconvénients du Charbon Actif Granulé.

Avantages	Inconvénients
La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement d'élimination.	Durée de vie limitée.
	Pré filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement.
Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.	Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.	
Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.	Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.
Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.	

II.3.2.3. Utilisation d'un charbon actif:

Tableau 6: utilisation d'un charbon actif

Charbon actif en poudre	Charbon actif granulé
<p>Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.</p>	<p>Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels ;aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants</p>
<p>Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.</p>	<p>Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.</p>

II.3.2.4. Utilisations spécifiques

Les charbons actifs sont utilisés dans:

- ✓ la purification des gaz.
- ✓ liquides alimentaires (huiles, sucres, eau potable).
- ✓ En principe, le charbon actif est un agent décolorant, désodorisant. Il peut aussi être utilisé pour extraire l'éthylène des installations de stockage de fruits [22].
- ✓ la séparation moléculaire pour la pharmacie, et est aussi utilisé dans le domaine médical
- ✓ stockage de gaz
- ✓ catalyse
- ✓ Il peut aussi être utilisé pour la filtration de la fumée de tabac
- ✓ Pour l'extraction des matières toxiques de l'eau (ions métalliques, substances organiques, etc.), et de l'air (SO₂, NO, Cl₂ etc.) et utilisé dans l'industrie minérale pour la récupération de l'or des solutions appauvries [23].
- ✓ L'extraction des métaux lourds" tels que le cuivre, le nickel, le cadmium, le plomb, le mercure" se trouvant dans les effluents industriels.
- ✓ la désulfuration de gaz de cheminée [24]
- ✓ Les charbons actifs sont largement utilisés dans les filtres à air dans des applications industrielles et aussi pour le conditionnement de l'air.

Et beaucoup d'autres utilisations du charbon actif qui sont importantes en ce domaine; qu'on n'arrive pas à les citer tous.

II.3.2.5. Sources du charbon actif

Le charbon actif obtenu à partir de biomasse ou les 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 [25]. 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 actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [26].

Le charbon actif obtenu à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [27, 28, 29]. Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix et les noyaux de fruits, les coques d'amande [30, 31, 32], les noyaux d'olives ; les noyaux de pêches [33], et le coque de pécan [34, 35]. Les sous produits agricoles de grains, haricots, et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par

exemple : l'épi de maïs [36], cosses de riz et cosses de graines de soja [37], les noyaux d'abricots [38,3], sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits.

II.4. Constitution des matériaux végétaux

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

II.4.1. La cellulose

La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$ glucosidiques.

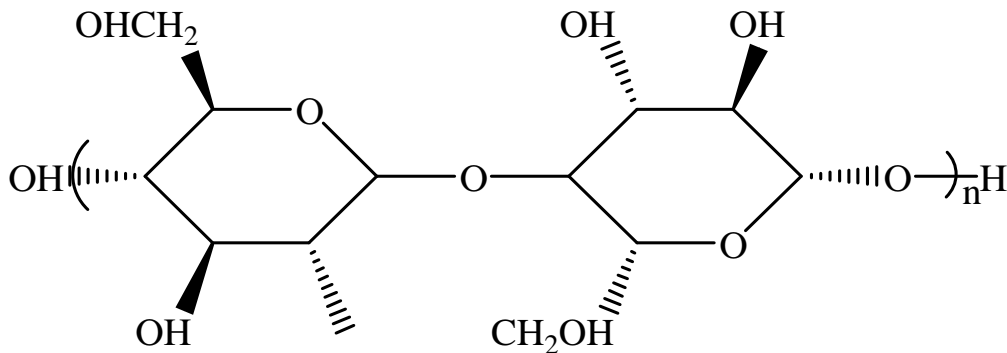


Figure 15: Représentation schématique d'une liaison $\beta(1 \rightarrow 4)$ de glucose (cellulose) [40].

La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxydes (OH). Ce sont ces groupements qui sont l'origine de la cohésion avec d'autres chaînes de cellulose par des liaisons appelées ponts hydrogène (liaison de Van der Waals). Ces liaisons hydrogène sont à la base des groupements de chaînes parallèlement. Donc plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées « micelles ». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les « microfibrilles » de quelques microns de diamètre. A l'inverse, il existe également des zones dites amorphes plus ouvertes, qui seront plus facilement attaquées par les agents dégradants.

Le Tang et Bacon [41] ont postulé un mécanisme de conversion de décomposition de la cellulose en carbone, ce mécanisme consiste en quatre étapes successives :

- La désorption de l'eau adsorbée à partir de 150 °C.
- La perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300 °C.
- La rupture des chaînes ou dépolymérisation entre 240 et 400 °C.

- Aromatisation à partir de 400 °C, qui aboutit à la formation des couches de types graphitique [42].

II.4.2. L'hémicellulose et les pectines

L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibrilles et se disposent en formant un réseau.

L'hémicellulose est un polymère hétérogène ramifié composé de chaînes de plusieurs sucres, il est constitué d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylène, liés par des liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$ glucosidiques. Les molécules de l'hémicellulose sont très hydrophiles et adhésives. Ces molécules sont facilement dissoutes dans substances alcalines et basiques.

L'épine dorsale de l'hémicellulose est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses, (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acide aromatique [42].

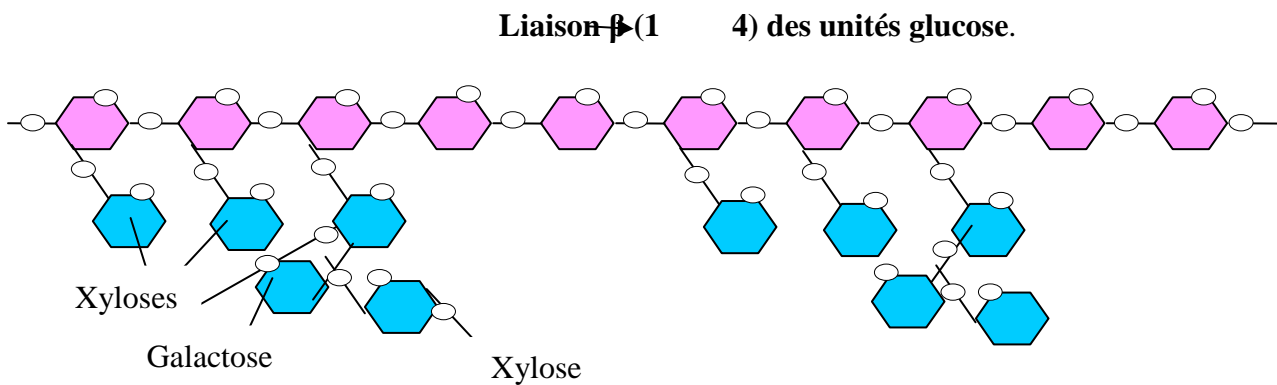


Figure 16: Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu [43].

Les pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales. La décomposition thermique de l'hémicellulose est entre 200 et 260 °C.

II.4.3. La lignine

C'est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. On la trouve principalement dans les parois pecto-cellulosiques de certaines cellules végétales. Les lignines sont le deuxième biopolymère après la cellulose synthétisé sur la terre. La biomasse cumulée entre la cellulose et les lignines représentant environ 70% de la biomasse totale. C'est un polymère insoluble dans l'eau.

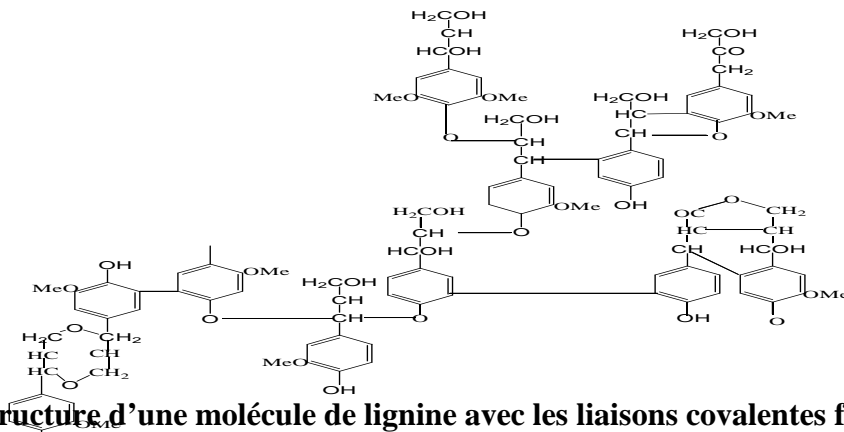


Figure 17 : Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes. Chacun des composants décrits ici se trouve dans les végétaux dans une proportion spécifique. [37]

II.5. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif

Avant qu'on puisse dire que ce matériau est un charbon actif il faudrait que cette matière première passe par des étapes qui sont les suivantes:

II.5.1. La pyrolyse

C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, et sert 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.

Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement de la pyrolyse sont :

- La vitesse du chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de la mise 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 [43]. La température finale détermine la perte de masse [44] 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 [45, 46].

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.

Le charbon actif peut être produit de tout précurseur carboné. On calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une « activation ». Pour dégager un réseau de pores et de produit de masse inférieure. Cette perte de masse durant l'activation indique le degré d'activation (ou taux d'activation), habituellement appelé « burn-off ».

Le burn-off est calculé à partir de la relation ci-dessous:

$$\text{burn-off \%} = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100 \dots(16)$$

Le taux de « burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation.

II.5.2. 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 [47].

On a deux types d'activation :

II.5.2.1. 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 oxydant, sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de 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.

II.5.2.2.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 [48].

II.5.2.3. Effet de lavage avec de l'acide

L'acide chlorhydrique est utilisé dans le but de laver le maximum des impuretés présentes dans le charbon sans aucune influence sur les propriétés chimiques du charbon (chimisorption) selon la nature de l'anion de l'acide [49]. Aucun protocole exact n'a été fourni pour lavage avec l'acide, mais ce lavage consisterait en un traitement par un acide, peut-être chauffé, et suit le lavage avec de l'eau jusqu'à ce qu'aucun acide ne soit détecté pendant le rinçage [50]. Il est bien établi que le charbon actif contient de groupements acides et des sites basiques. Par conséquent, les acides et bases seront adsorbés sur la surface de charbon actif et s'accompagnent d'un changement dans les propriétés physico-chimiques du charbon actif. Le lavage par l'acide, suivi par rinçage avec de l'eau est peut être destiné à neutraliser ou enlever des oxydes basiques de surface.

II.6. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption

Dans le cas des charbons actifs, l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface). Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Une modification de la granulométrie du charbon (par broyage par exemple) va augmenter la cinétique effective de l'adsorption : l'accès au cœur du charbon est plus rapide puisque le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible. Le broyage n'a par contre pas affecté la surface spécifique du charbon : la capacité d'adsorption reste la même [51]. La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées.

Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses.

II.7. Groupements fonctionnels et sites actifs

Bien que les propriétés précédemment citées (surface spécifique et porosité) jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption sur les charbons actifs, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de charbon actif qui influencent souvent la capacité d'adsorption. Les groupements fonctionnels de surface les plus couramment identifiés sont des fonctions oxygénées, se formant lorsque le charbon actif est traité par un agent oxydant. Ces groupements sont de trois sortes : acides, bases, neutres. Les plus fréquemment identifiés sont les groupements acides [52].

La nature des groupements fonctionnels ainsi que les propriétés qui en découlent (acidité, basicité, polarité) sont dépendantes de la composition du précurseur et du processus de fabrication (carbonisation / activation). Les groupements fonctionnels peuvent cependant être modifiés par l'utilisation de procédé d'oxydation d'un réactif chimique.

Le charbon actif prend un caractère acide quand il est exposé à l'oxygène ou à des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, l'acide nitrique ou à des mélanges acide sulfurique entre 200 et 700 °C.

Une étude faite par *Polania, L et al* [53] montre qu'il est possible de modifier sensiblement la teneur en groupements oxygénés de la surface des charbons actifs. Cela peut se faire par un traitement thermique sous gaz N₂, un traitement acide ou une oxydation. Ces traitements entraînent l'augmentation ou la diminution des groupes acides.

Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimiques [54]. Les principaux groupements acides faisant partie de la composition de surface de charbon actif sont les fonctions carboxyles, lactones, hydroxyles / phénols, carbonyles.

La figure 18 représente les hétéroatomes et quelques groupements acides et basiques identifiés à la surface du charbon actif

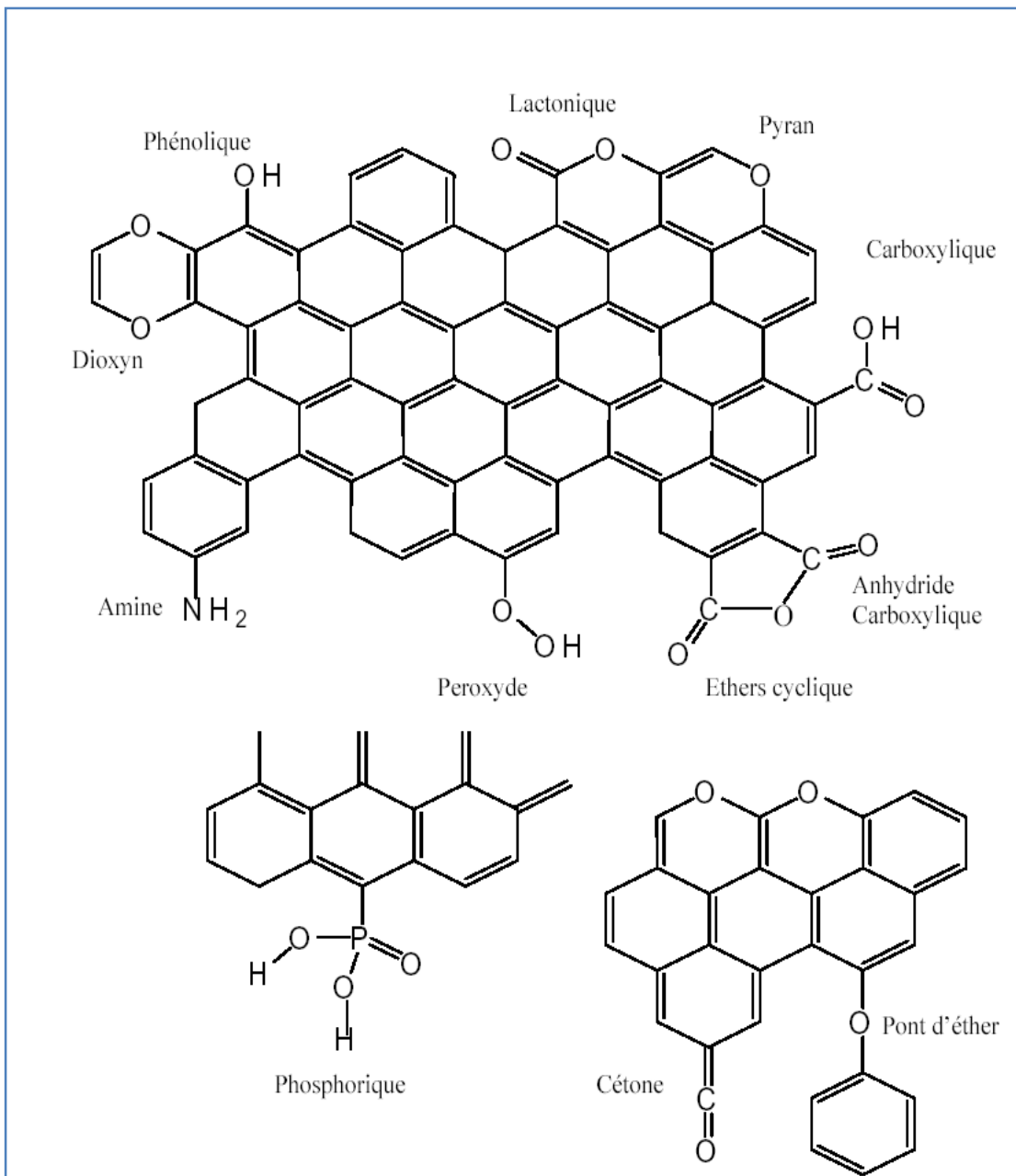


Figure 18: Quelques groupements identifiés à la surface du charbon actif.

II.8. Adsorbant étudié

Le charbon actif prend son origine à partir d'un grand nombre de sous produits agricoles. Parmi les plus courantes et rentables commercialement: les coques de noix, les noyaux de fruit, d'olives, de pecan [55, 56], et les coques d'amandes [57, 58, 59].

On peut aussi compter les grains d'haricots et de coton, l'épi de maïs, cosse de riz, paille de riz et cosse de grain de soja [55]. Il en est de même pour le sucre qui est source d'un charbon actif de grande pureté [59] ainsi que beaucoup d'espèce d'arbres et de plantes.

Dans la présente étude nous avons choisi de préparer un charbon actif à partir de noyaux d'abricot.

Généralités

L'abricot est le fruit d'un arbre généralement de petite taille appelé abricotier, de la famille des Rosaceae. Le nom scientifique de l'abricot est Prunus armeniaca (prune d'Arménie). L'abricotier appartient, comme les pruniers, au sous-genre des Prunus.

C'est un fruit charnu, une drupe, de forme arrondie, possédant un noyau dur contenant une seule grosse graine, ou amande.

La chair est sucrée, juteuse, orangée et ferme la teneur en carotène ou provitamine A est élevée, c'est elle qui donne la couleur orangée et l'abricot est riche en pectines, qui se gonflent facilement d'eau et qui lui confèrent son côté moelleux.

La peau, dont la couleur peut aller du jaune au rouge, est parfois piquetée de « taches de roussure » et se mange. La couleur rouge n'est pas gage de maturité et l'abricot ne mûrit plus après sa cueillette.

Variété

Parmi les nombreuses variétés existantes, on peut citer les plus couramment produites en France, par ordre d'arrivée sur les étals :

- Early Blush, Tomcot, Orangered, Jumbocot, Kioto, Bergarouge, Polonais ou Orangé pour le bassin Languedoc-Provence.
- Principalement Bergeron en Rhône-Alpes.
- Rouge, Hélène et Royal du Roussillon

D'autres variétés particulièrement appréciées sont plus adaptées au verger d'amateur, comme Royal du Luxembourg, ou Pêche de Nancy

Utilisation

En plus de l'utilisation culinaire l'abricot est connu pour ses vertus médicales:

- Selon une récente étude, il a été prouvé que la consommation quotidienne de 200 grammes d'abricot freinait l'oxydation de certaines structures de l'organisme.
- Riche en bêta-carotène connu pour améliorer la vision nocturne.
- La vitamine B qu'il contient est dans le fruit sec deux à trois fois plus abondante que dans le fruit frais. En revanche, déshydraté, l'abricot devient très acidifiant et sa couleur orangée est souvent révélatrice d'une adjonction d'anhydride sulfureux (sulfite - dioxyde de soufre: comme conservateur par vaporisation) qui le rend difficile à digérer (l'abricot brunit en séchant normalement)
- Il contient aussi du fer et du potassium alimentaires.
- Sec, il est intéressant dans le cadre d'une activité musculaire élevée, grâce à sa richesse en glucides, sans apporter plus de 30 kcalories par fruit.

En médecine chinoise, l'abricot sec est conseillé pour traiter l'anémie, l'asthme et les sensations de gorge sèche ou de soif.



Figure 19: Abricot contenu et contenance" NOYAUX".

Comme indiqué ci-dessus nous sommes intéressés aux noyaux de ce fruit qui sont considérés comme un déchet ou plus précisément à la carapace vue que l'amande contenue dedans est utilisée à des fins cosmétologiques ; en vue de la valoriser en charbon actif grâce à ses propriétés qui lui confère un bon adsorbant de qualité, voir le tableau ci-dessous: [60]

Tableau 7: composition chimique des noyaux d'abricot

élément	Cendre	O	N	H	C
Teneur (pourcentage massique)	0.269	43.661	Trace	5.66	50.41

CHAPITRE03

III.1. Introduction

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse du charbon actif peut être mesurée par plusieurs méthodes. Le poids des différentes substances standard telles que l'azote, iode, la mélasse, le phénol, ou le bleu de méthylène peut être utilisé pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores [61]. L'adsorption de l'azote par le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mesure la surface spécifique du charbon actif, elle est utilisée comme un premier indicateur de niveau d'activité, elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. Les autres adsorbats sont utilisés pour mesurer la surface spécifique liée à la taille donnée des pores. L'iode est adsorbé dans les pores relativement petits (micropores) et est ainsi une mesure approximative de la surface spécifique totale, par contre le phénol et le bleu de méthylène sont adsorbés dans les macropores et les mésopores.

III.2. Descriptions des différentes techniques de caractérisation

III.2.1. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'un charbon actif est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption du charbon actif correspondant à un adsorbat donné, la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [62].

Il faut distinguer entre la surface externe et la surface interne d'un charbon actif (Figure 20). La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores. Elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume W_0 et à la largeur L par la relation suivante.

$$S_{mi} (m^2 / g) = \frac{2 \cdot 10^2 * W_0 (cm^3 \cdot g^{-1})}{L(nm)} \quad (17)$$

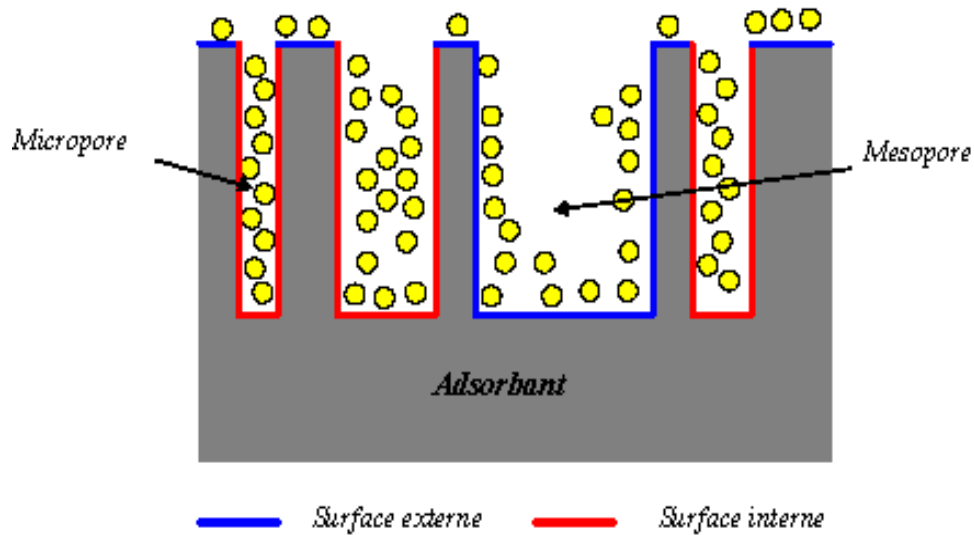


Figure20: Représentation schématique des surfaces interne et externe d'un charbon actif.

III.2.2. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller

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

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

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (18)$$

Où

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (19)$$

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

C'est la constante donnée par l'expression :

$$C = \exp\left(\frac{H_J - H_L}{RT}\right) \quad (20)$$

Où H_J : chaleur différentielle (cal).

H_L : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant $P/V \cdot (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , on doit obtenir une droite de pente $C - 1/C \cdot V_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/C \cdot V_m$. Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0.05 et 0.35.

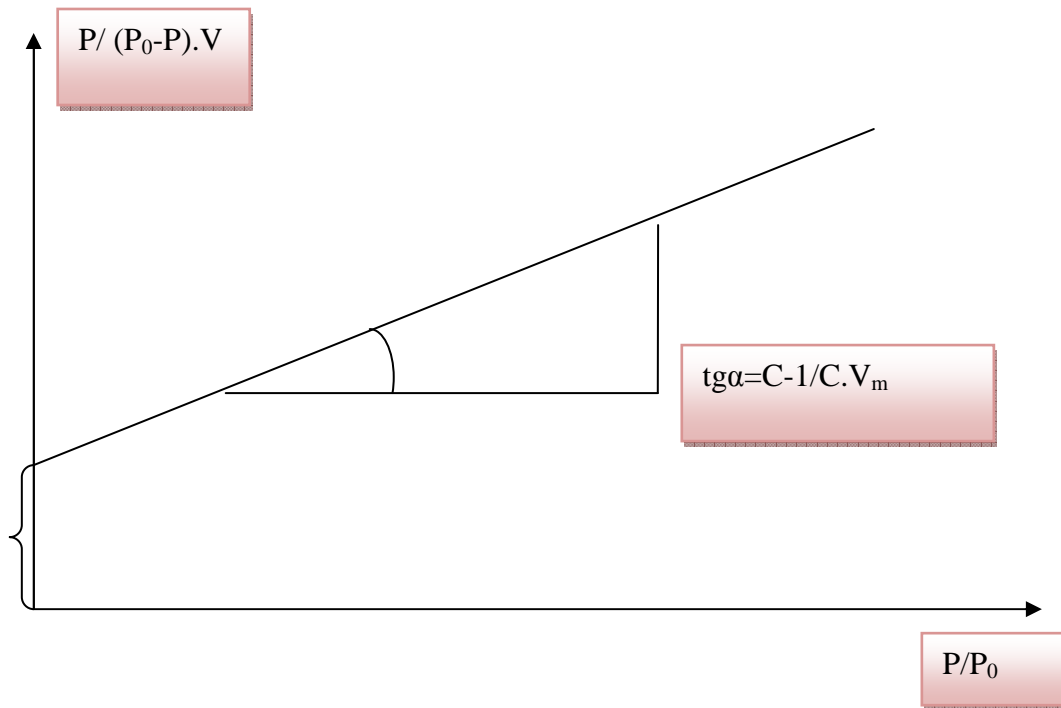


Figure 21: Représentation linéaire de l'isotherme de BET.

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

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (21)$$

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

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

$$A_{sp} = \frac{P_m V_m}{RT_m} \times 6.023 \times 10^{23} \times \sigma_0 \quad (22)$$

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

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

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

III.2. 3. Indice d'iode

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). 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 4.4 \AA^2 , ce qui correspond à la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille pouvant atteindre les micropores.

III.2.4. 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 lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [63]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 \AA^2 [64]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [64].

III.2.5. Indice du phénol

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L. Le phénol utilisé comme une première espèce pour simuler certains produits chimiques toxiques dans l'étude de l'adsorption en phase solide-liquide, et ainsi que pour mesurer la macroporosité du charbon actif.

III.2.6. Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par la méthode de Boehm [65].

Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralise seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [66]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (pKa = 6,37), le carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25), l'hydroxyde de sodium, le NaOH (pKa = 15,74), et l'éthoxyde de sodium, NaOC_2H_5 (pKa = 20,58) [88]. Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les croupes carboxyliques, le carbonate de sodium, les groupes carboxyliques et les lactones, la soude, les groupes phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthoxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de pKa < 20,58 acide extrêmement faible) (figure 22).

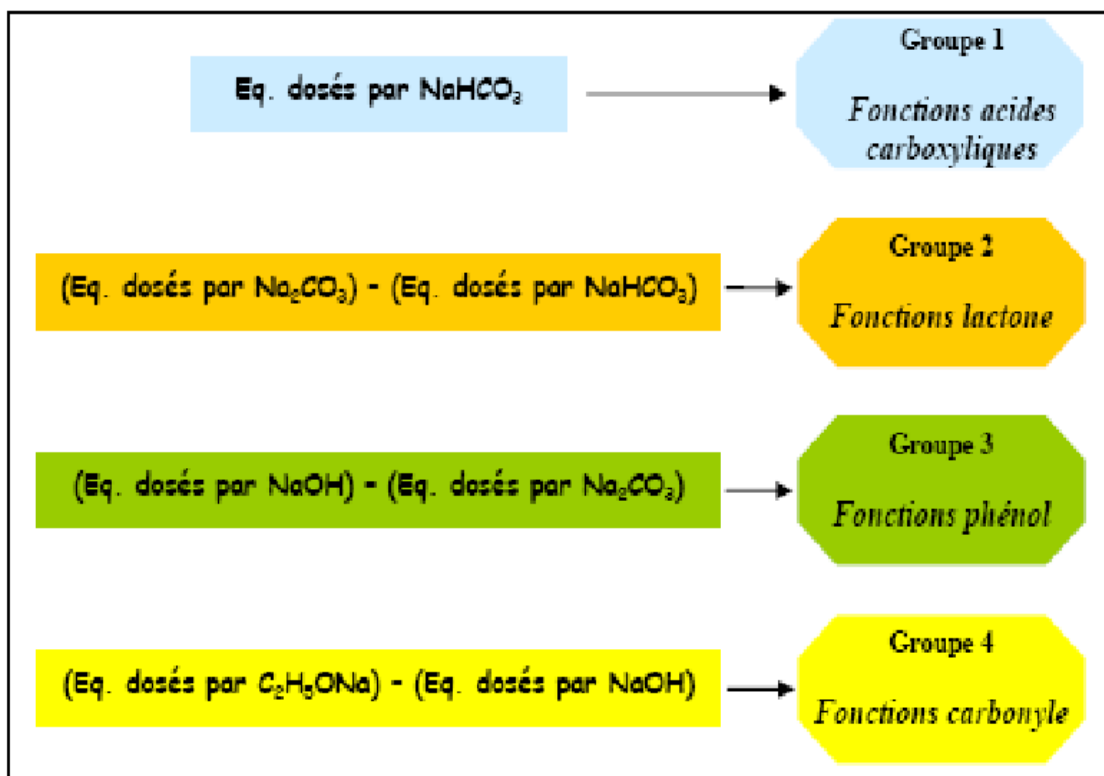


Figure 22: Classification selon Boehm.

III.2.7. Analyse FTIR

III.2.7.1. La spectrométrie infrarouge

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun » [67]. En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible, il observa une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

III.2.7.2. Principe de l'analyse infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10^3 m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

III.2.7.3. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [67].

III.2.8. Microscope Electronique à Balayage "MEB"

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

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires). Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique «sputtering» sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau

d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques [67].

CHAPITRE 04 :

IV.1. Introduction [68]

La protection de notre environnement implique une maîtrise de la réduction des polluants générés par l'activité industrielle.

Parmi ces polluants les colorants prennent une grande partie dans la pollution des eaux de rejets des textiles qui normalement doivent être traités avant le rejet en aval des industries.

L'élimination de ces derniers n'est pas facile à cause de leur difficulté de dégradation suite à leur structure complexe.

La présence des colorants dans l'eau, même à basse concentration et faible teneurs est très visible et indésirable. Et si on interprète les choses photochimiquement cette présence empêche la pénétration de la lumière ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse.

Suite à la sensibilisation mondiale les rejets sont de plus en plus contrôlés et exposés à des techniques d'analyse et de dépollution adéquates.

IV.2. Généralités sur les colorants [69]

IV.2.1. Historique

"L'origine de la chimie organique : la recherche de colorants"

Les origines de la teinture remontent à l'antiquité égyptienne. A cette époque, les Egyptiens teignaient leurs tissus en rouge ou en bleu en utilisant les matières naturelles. Cela indique l'importance de la couleur dans toutes les époques de l'histoire.

La découverte du premier colorant artificiel a vu la lumière grâce à M. William Henry Perkin de nationalité Britannique en 1856, les essais de production de la quinine à partir de l'aniline ont donné par hasard "la mauvéine", un colorant violet, ce qui a marqué la naissance d'une nouvelle branche dite: "la chimie organique", en suite cette branche a évolué dans des divers domaines tel que l'industrie pharmaceutique, agrochimique et d'autres.

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés, indépendantes l'une de l'autre, qui sont la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

IV.2.2. Définition

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

Les première 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 [70].

IV.3. Nature des colorants

Colorants, composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en générale organiques, qui on la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Il existe deux types de colorants :

IV.3.1. Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes son les plus nombreux.

On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau.

IV.3.1.1. les colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

IV.3.1.2. les colorants de cuve

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

IV.3.2. Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers.

IV.4. Classification des colorants

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc....).

IV.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore. Il est à signaler que le colorant anthraquinoniques faisant objet de cette étude.

a. Colorants anthraquinoniques

Sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène (Fig.1) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [71].

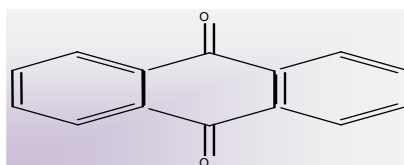
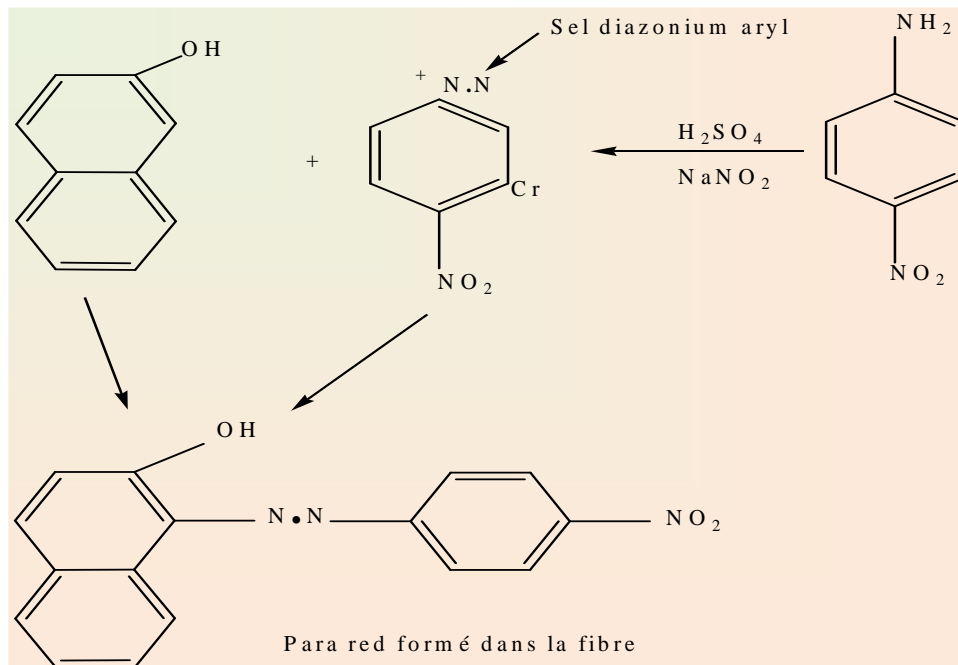


Figure 23:Squelette anthraquinonique.

b. Colorants azoïques

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont des composés organiques contenant un groupe azoté (Fig.24) qui s'avère être stable comme colorants de textile [72]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [73].



c. Colorants du diphenylméthane et du triphénylméthane

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [74, 75].

d. 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 (Fig.25) [76].

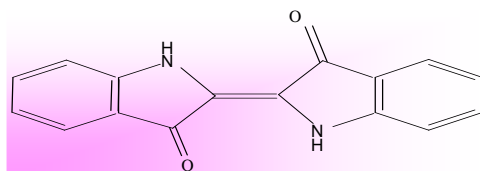


Figure 25: Squelette indigoïde.

e. 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 (Fig. 26), caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [76, 77].

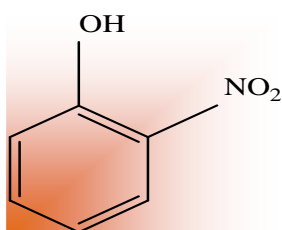


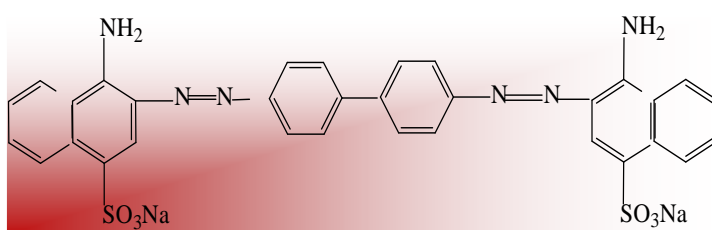
Figure 26: Squelette de nitrosés.

IV.4.2. Classification tinctoriale

IV.4.2.1. Colorants solubles dans l'eau

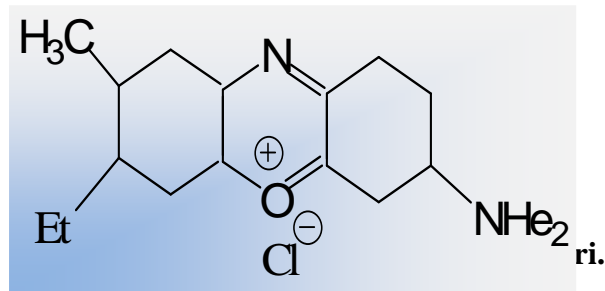
a. colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates (Fig.27), ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [70,75].



b. colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane (Fig. 28). Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [72,75].



c. colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium.

Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [75].

d. colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [70, 77,78].

IV.4.2.2. Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autre classe de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [79,74].

IV.5. Utilisation des colorants

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

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

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

IV.6. Nécessité de traiter les effluents textiles

IV.6.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

Les dangers évidents

✓ *Eutrophisation :*

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

✓ *Sous-oxygénation :*

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. On estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [80].

✓ *Couleur, turbidité, odeur :*

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al [81] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Les dangers à long terme

- *La persistance* : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique [82].
 - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
 - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
 - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
 - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- *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 être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- *Cancer* : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [83]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [84].
- *Sous produits de chloration (SPD)*: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [85].

IV.6.2. Méthode de traitement des rejets liquides

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay, Buckley, kurbus et al [86, 87].

Se divisent en trois types :

➤ *Physique:*

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

➤ *Chimique*

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

➤ *Biologique*

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette étude nous avons choisi de valoriser un déchet végétal local en l'occurrence les noyaux d'abricot provenant de la société Algérienne "NGAOUS" (BATNA) en vue de l'élimination de certains polluants organiques.

Nous nous sommes intéressés au "Vert De Malachite" et la "Safranine" qui sont souvent rejetés dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation.

Et pour mieux nous approcher du réel, nous avons choisi de faire une étude comportant une partie de la purification de l'eau usée par un polluant simple en analogie avec une autre partie consacrée à l'étude de la purification de l'eau usée par un mélange binaire.

V.1.Préparation de l'adsorbant

- Les noyaux d'abricots sont lavés avec l'eau distillée et séchés à 120°C pendant une nuit.
- Puis sont concassés dans le but d'extraire l'amande qui sert à des fins cosmétologiques, nous s'intéressant à la coquille en vue de sa dureté et sa richesse en carbone ce qui lui confère la qualité d'une bonne résistance mécanique, une faible teneur en cendres et une capacité élevée d'adsorption.
- La coquille est ensuite broyée dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tr/min et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire la dimension du support.
- Tamisée pour obtenir des particules dont le diamètre se situe entre 0.5 et 1mm.

La quantité obtenue est ensuite soumise à un protocole expérimental d'activation chimique dans le but d'améliorer sa structure poreuse, détaillé ci-dessous

une masse de 40g de noyaux d'abricot est chauffée à la température de 170°C dans un bécher pendant 120 minutes avec une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 à 50% de concentration massique, puis la suspension est filtrée. Introduite ensuite dans le four à la température 600 °C pendant 3 heures, rincée avec de l'eau distillée chaude jusqu'à un pH neutre. Le charbon actif produit est ensuite séché dans l'étuve à 110 °C pendant 24 h, tamisé dans un tamis de 0,071 mm avant son utilisation. La figure 29 décrit le processus l'activation.

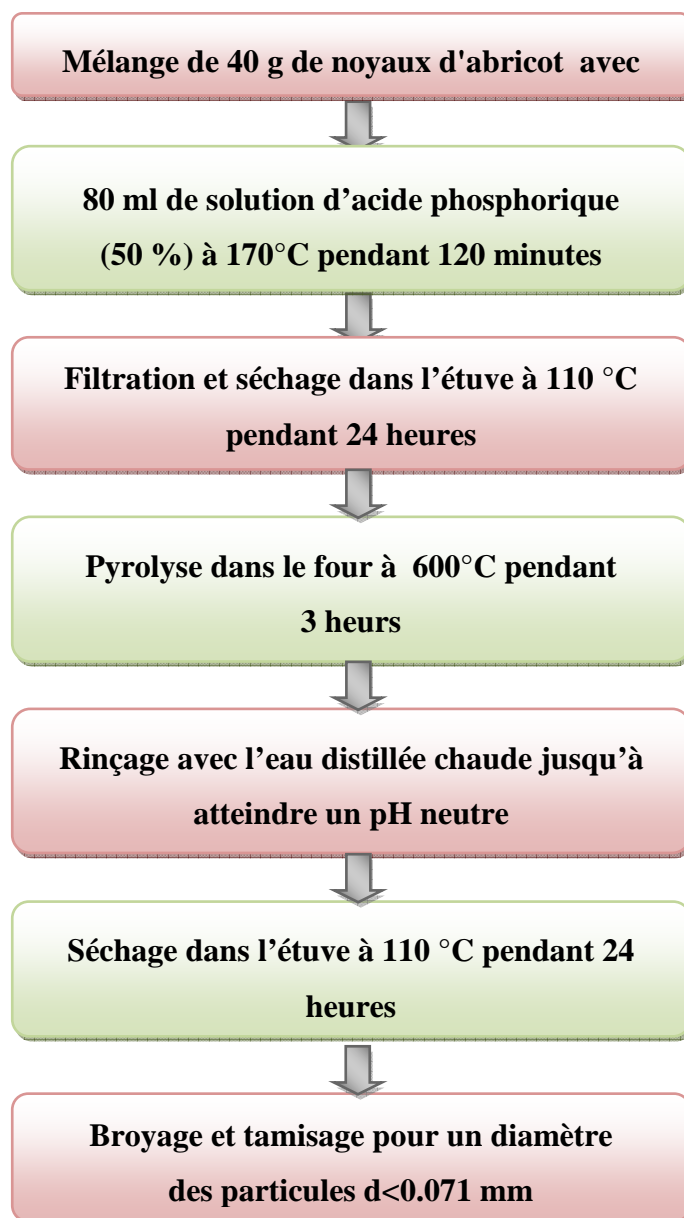


Figure 29: Activation des noyaux d'abricot par H_3PO_4 à 50% de concentration massique.

V.2. Caractérisations du charbon préparé:

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

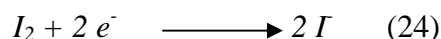
V.2.1. Indice d'iode

V.2.1.1. Définition

L'indice d'iode fournit une indication sur la micro porosité du charbon. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [88].

V.2.1.2. Méthode iodométrique

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



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



V.2.1.3. Préparation des solutions

une solution d'iode de concentration 0,1 N a été préparée en pesant 30 g d'iodure de potassium cristallisé et en les dissolvant dans la quantité d'eau la plus faible possible. 12,69 g d'iode sublimé sont rajoutés à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, la solution est laissée à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

V.2.1.4. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

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

1g de l'échantillon est pesé et séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, et transposé dans un flacon, 10 cm³ de HCl y sont ajoutés. La solution est agitée doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé. Puis est portée à ébullition pendant 30 secondes. Après refroidissement à température ambiante, 100 cm³ de la solution d'iode sont transposés dans le flacon, qui est immédiatement bouché et agité rigoureusement pendant 30 secondes. 20 à 30 cm³ du filtrat sont écartés. le reste est récupéré dans un bécher. 50 cm³ du filtrat sont pipetés dans un erlenmeyer propre de 250 cm³, le titrage s'effectue avec $Na_2S_2O_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. 2 cm³ d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé sont ajoutés. Ensuite le titrage est fait goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente. Ensuite le volume V' est noté puis la molarité R du filtrat est calculée à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (26)$$

Le facteur de correction (D) est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (27)$$

l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (28)$$

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin de comparer le charbon actif obtenu avec le charbon actif commercial, nous avons mesuré cet indice pour ces adsorbants et les avons regroupés dans le tableau 8.

Tableau 8: Valeurs de l'indice d'iode pour les différents adsorbants.

Adsorbants	Indice _(Iode) (mg/g)
Etat brut	240
Activation H ₃ PO ₄	816
Aldrich	883

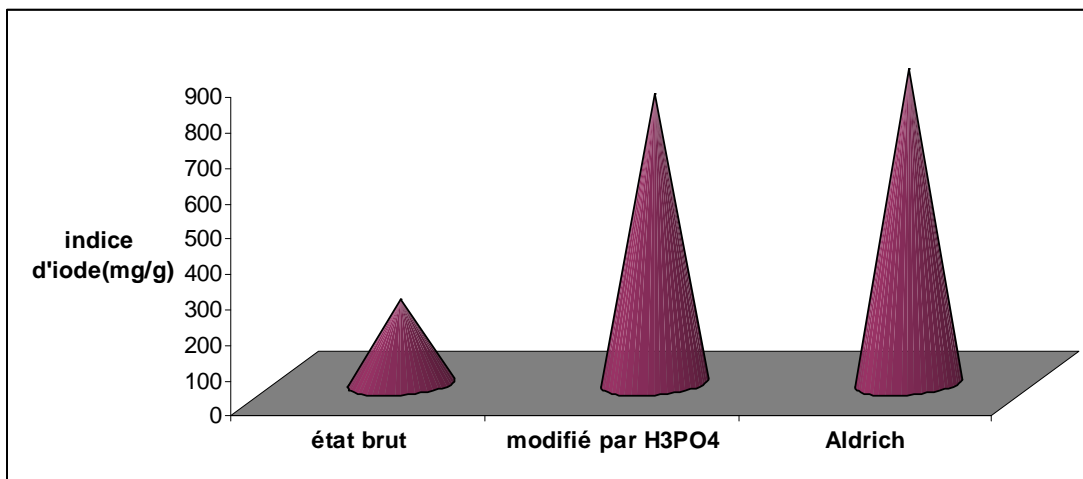


Figure 30: Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés.

La valeur de 883mg/g obtenue pour le charbon actif d'Aldrich utilisé comme référence montre qu'il présente une bonne microporosité, néanmoins les noyaux d'abricot activés chimiquement par l'acide phosphorique ont donné une valeur de 816mg/g bien proche de celle du charbon d'Aldrich montrant ainsi une bonne microporosité bien développée par rapport à celle des noyaux d'abricot à l'état brut qui est de 240 mg/g prouvant ainsi l'effet de l'activation.

V.2.2. Adsorption du Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène constitue un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs [89].

Dans une série de béchers on a introduit successivement 0,1 g de charbon actif issu des noyaux d'abricot activés, avec 25 mL du Bleu de Méthylène de concentration initiale C_0 allant de 100 à 2500 mg/L, le mélange est agité pendant un temps de 2 heures, puis filtré et analysé par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 665$ nm. On calcule ensuite la concentration du bleu de méthylène à l'équilibre par l'équation $A = 0,169 \cdot C$ et la quantité adsorbée (q_e), puis on applique le modèle de Langmuir. Les résultats de l'adsorption du Bleu de Méthylène sont tabulés dans l'annexe A, et les paramètres de l'équation de Langmuir sont regroupés dans le tableau 9 et représentés graphiquement sur les figures 31 jusqu'à 36 :

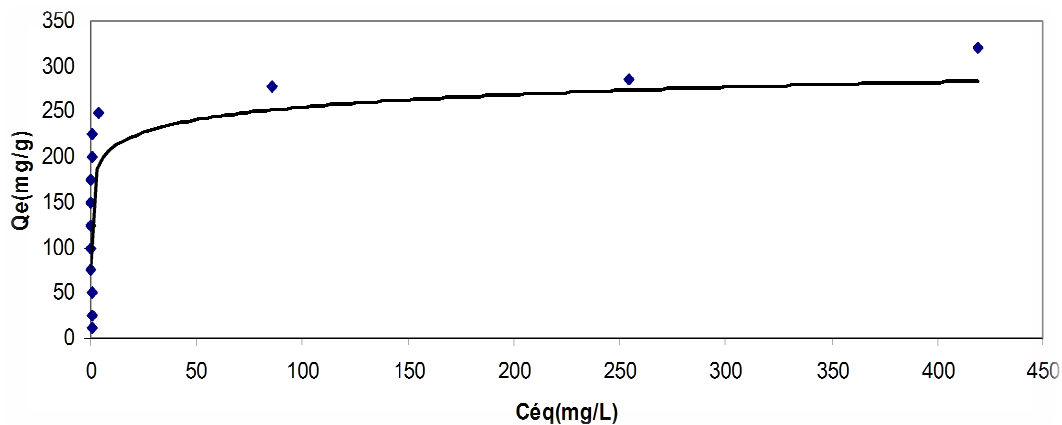


Figure 31: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène par les noyaux d'abricot activés.

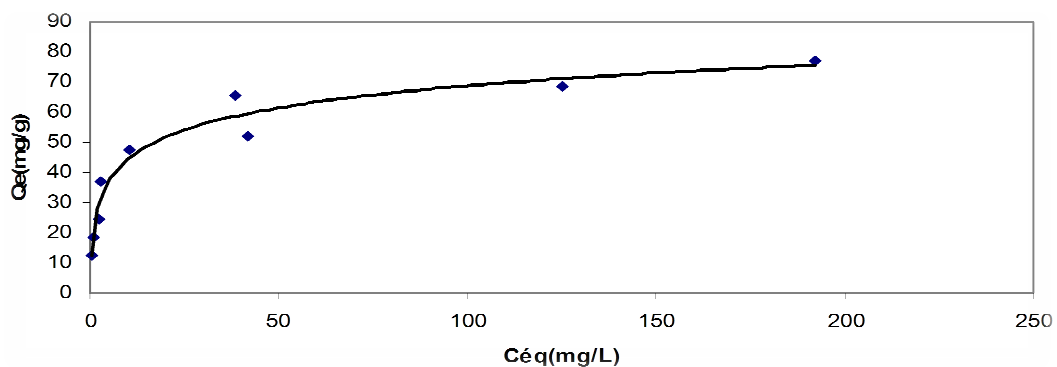


Figure 32: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène les noyaux d'abricot à l'état brut.

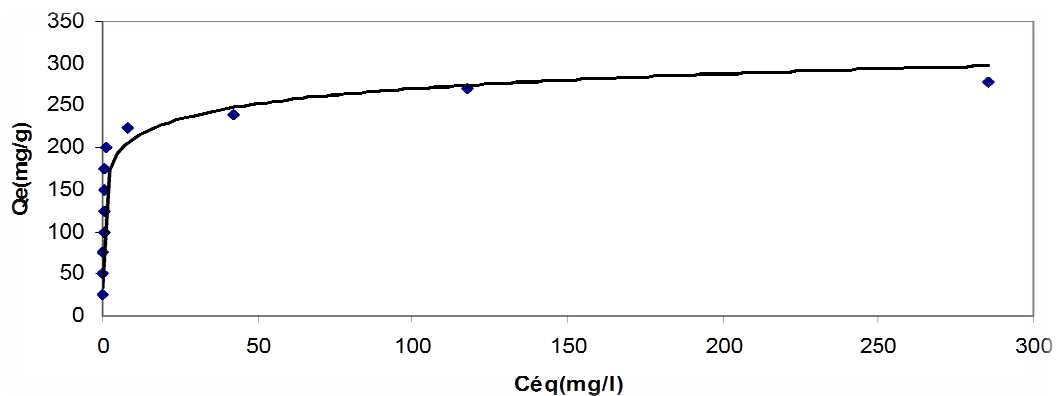


Figure 33: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène pour le charbon actif d'Aldrich.

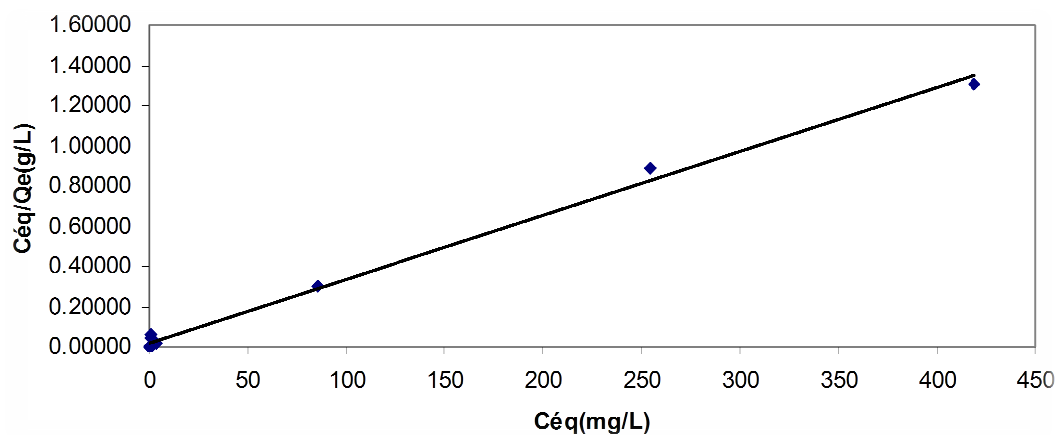


Figure 34: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les noyaux d'abricot activés chimiquement.

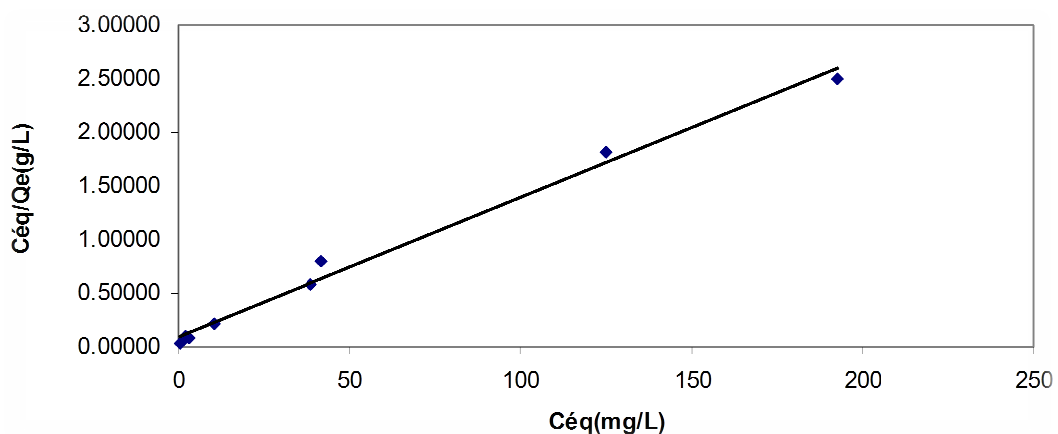


Figure 35: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les noyaux d'abricot à l'état brut.

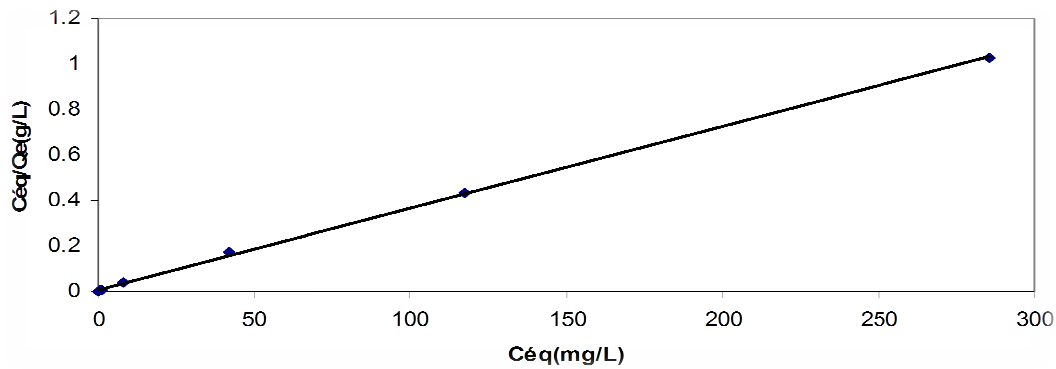


Figure 36: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par le charbon actif d'Aldrich.

Tableau 9: Résultats du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les différents adsorbants.

Adsorbants	Equation de Langmuir	R ²	b (mg/g)
Etat brut	Y=0.0131x+0.086	0.991	77
Activation par H ₃ PO ₄	Y=0.0032x+0.0141	0.995	313
Aldrich	Y=0.0036x+0.0046	0.999	278

Le tableau 9 montre les valeurs de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène obtenu pour les divers adsorbants utilisés dans cette étude. Une valeur de 77 mg/g de bleu de méthylène par gramme a été obtenue pour les noyaux d'abricot à l'état brut ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption pour cette substance. L'activation par l'acide phosphorique augmente largement la capacité d'adsorption de 313 mg/g.

Comparativement au charbon actif commercial d'Aldrich utilisé comme référence ayant donné une capacité d'adsorption de 278 mg/g, le charbon actif obtenu par activation par l'acide phosphorique est très performant et présente une bonne mésoporosité.

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

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

$$S_{BM} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (29)$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique (m²/g)

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

N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$).

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

M_m : masse molaire du Bleu de Méthylène (319.86g/mol).

Tableau 10: Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents adsorbants.

Adsorbants	$S_{(BM)} \text{ (m}^2/\text{g)}$
Etat naturel	171
Activation H_3PO_4	701
Aldrich	623

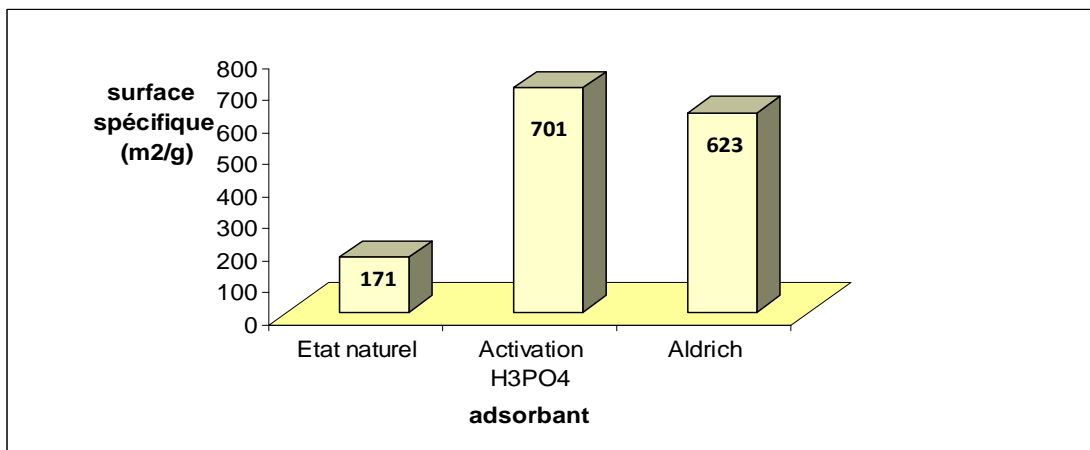


Figure 37: Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de Méthylène des divers adsorbants étudiés.

La méthode d'activation adapté par H_3PO_4 a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour le Bleu de Méthylène) maximale de $701 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le charbon préparé, ce qui est très appréciable montrant ainsi l'amélioration de $171 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenue pour l'état brut, plus meilleur encore que le charbon actif commercial dont la valeur n'était que de 623 mg/g .

V.2.4. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

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

Tableau 11: Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les différents adsorbants.

Adsorbants	Indice _(BM) (mg/g)
Etat naturel	76
Activation H ₃ PO ₄	275
Aldrich	270

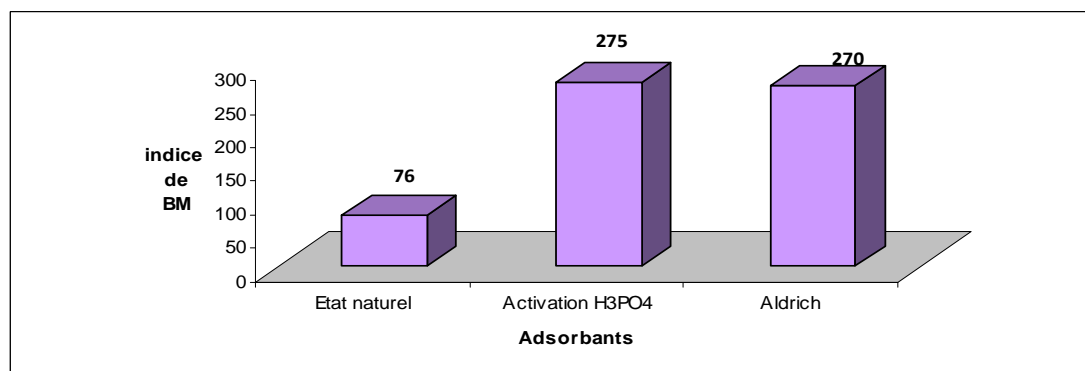


Figure 38: Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.

La figure 38 représente la variation de l'indice de Bleu de méthylène en fonction des différents adsorbants, représentant les mésopores existant sur la surface du charbon. Les résultats montrent que le charbon actif issu des noyaux d'abricot a donné une capacité d'adsorption mésoporeuse maximale par rapport à celle du charbon d'Aldrich et celle de l'état brut.

V.2.5. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. 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.

V.2.5.1. Protocole expérimental

Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0.15 g de charbon actif est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH.

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 (final) = pH (initial) est le pH_{pcz} du charbon. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau 12 et leur représentation graphique est sur la figure 39.

Tableau 12: Point de charge zéro des différents adsorbants.

Adsorbants	pH _{pzc}
Etat naturel	5.4
Activation H ₃ PO ₄	3.6
Aldrich	6.50

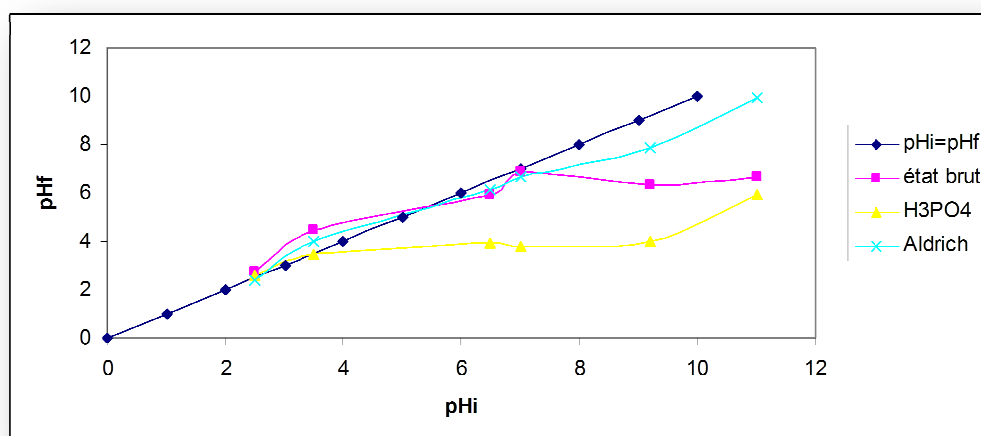


Figure 39: Représentation du pH_{pzc} pour les supports utilisés.

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pzc} ($pH < pH_{pzc}$), la surface du charbon étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pzc} ($pH > pH_{pzc}$), la surface du charbon étant chargée négativement. Ces valeurs de pH_{pzc} obtenus nous indiquent si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH_{pzc}, il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pH_{pzc}, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement.

V.2.6. Test de Boehm

Comme il a été cité dans la partie théorique le test de Boehm est une méthode qui permet de doser les fonctions oxygénées présentes dans le charbon.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus en consommation de base en milliéquivalents grammes par gramme de charbons actifs étudiés.

Comme l'hydrogencarbonate de sodium est supposé détecter seulement les groupements acides carboxyliques, nous avons fait correspondre la masse équivalente consommée à la masse équivalente de

groupements carboxyliques. De même, les masses équivalentes des lactones, phénols ont été déduites des masses de base consommée. La consommation de NaHCO_3 s'explique par l'augmentation de la concentration des groupements acides carboxyliques à la surface du charbon actif. Le tableau 13 regroupe la concentration des groupements fonctionnels exprimée en (meqg/g), correspondant aux deux charbons actifs étudiés.

Tableau13: valeurs de groupements fonctionnels obtenues pour les charbons étudiés.

adsorbant	Acides carboxyliques	lactones	phénols
Charbon d'Aldrich	0.12	1.17	1.16
Charbon d'Abricot	0.5	8.5	1.5

Donc, la surface des noyaux d'abricot contient beaucoup de groupements lactoniques avec une concentration maximale de 8.5 meqg/g, puis de phénols avec une concentration maximale de 1,5 meqg/g. Dans cet ensemble de résultats, on peut constater que nos échantillons présentent des différences en concentration des groupements fonctionnels. Le charbon actif issu des noyaux d'abricot est le plus riche en groupements acides carboxyliques indiquant une variation de capacité d'adsorption avec le pH. Le charbon actifs commercial révèle une plus faible présence de groupements carboxyliques mais une plus grande uniformité en matière de groupements lactoniques et phénoliques.

V.2.7.Taux de cendres:

La teneur en cendre peut affecter le pH du charbon puisque le pH de la majorité des charbons actifs commerciaux est produit par leurs composés organiques. Habituellement, les matériaux avec des contenus de cendres inférieurs produisent des charbons très efficaces[90]. D'après différents auteurs, la présence de cendres dans le carbonisat aurait un effet catalytique sur la réaction de gazéification d'un charbon minéral [91, 92, 93, 94] ou d'un charbon de bois [95, 96, 97].

L'effet catalytique serait d'autant plus important que la teneur en cendres est élevée. Cependant, il semblerait que même de très faibles teneurs en cendres parviennent à catalyser la réaction. Le tableau ci-dessous regroupe la valeur du teneur en cendre pour le charbon actif à base des noyaux d'abricot.

Tableau 14: Taux de cendres pour les deux charbons.

Matériaux	Taux de cendres(%)
Charbon actif issu des noyaux d'abricot	5
Charbon actif d'Aldrich	3

La valeur de 5 % est relativement élevée, vu que cette teneur peut affecter la surface spécifique et par conséquent la capacité d'adsorption par remplissage ou blocage d'une partie importante du volume microporeux.

D'un autre côté, cette teneur en cendres est faible en comparaison à celle des autres biomasses et des charbons minéraux : en général le taux de cendres des déchets agricoles s'étale entre 10 et 15 % [98], celui des charbons minéraux peut atteindre 20 % [91, 92, 93].

V.3. Choix des Molécules étudiées

V.3.1. Le Vert de malachite

V.3.1.1. Définition

Le Vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un sel formé avec l'acide oxalique et qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline verte. Il est un colorant organique. Ses propriétés physicochimiques sont données dans le tableau 15.

Remarque : Le Vert de malachite oxalate (C.I.42000) est utilisé dans notre projet.

Tableau 15: Propriétés physico – chimiques du vert de malachite oxalate (C.I.42000).

Formule brute	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
Synonyme	Vert d'aniline, vert de diamant B
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	927,02
État physique	Solide
Couleur	Vert foncé
Solubilité dans l'eau (g/L à 25 °C)	110
Odeur	Caractéristique
Point de fusion (°C)	159
pKa ₁	1,3
pKa ₂	12,5
pH	2,4 à (10 g/L)
Inflammabilité et explosibilité	Peut s'enflammer ou exploser si ses poudres ou poussières sont mélangées à l'air.

Structure chimique du V.M

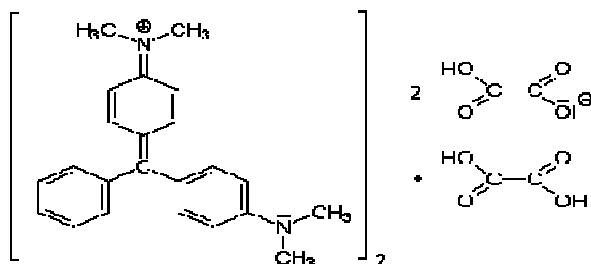


Figure40:Structure chimique du vert de malachite oxalate.

V.3.1.2. Propriétés acido-basiques

La molécule de vert de malachite peut exister sous deux formes, soit ionisée et non ionisée selon le pH du milieu [130], son comportement selon le pH est représenté dans le tableau 16.

Tableau 16: Propriétés acido-basiques du vert de malachite.

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

V.3.1.3. Utilisation

Le vert de malachite a été utilisé de façon étendue comme biocide dans l'industrie aquacole à travers le monde [131] et ce depuis 1936 [132]. Dû à ses propriétés antifongiques, sa grande efficacité est reconnue dans la prévention et le traitement des saprolégnioses qui infestent les œufs anomalie, les saprolégnioses intestinales qui se présentent à l'occasion chez les alevins en début d'alimentation, ou ces mêmes infections sur la peau des poissons affectés par les fortes densités d'élevage et les manipulations. Il est aussi très efficace contre un nombre important de protozoaires. Il s'utilisait d'ailleurs avec le formol pour traiter les poissons contre le parasite externe responsable de la maladie du point blanc [133]

V.3.1.4. Toxicité et sécurité

Le vert de malachite a une activité antimicrobienne, ce dernier étant efficace aussi contre certains parasites et les bactéries en plus des champignons, est attribuée à l'inhibition des enzymes respiratoires à la suite de la destruction des mitochondries à l'intérieur des cellules de ces agents infectieux [130]. Il a d'ailleurs été démontré par certains auteurs que les traitements administrés aux oeufs de truite arc-en-ciel selon les posologies recommandées en élevage causent des anomalies de développement significatives aux embryons [134]. Ces auteurs ont montré que les applications répétées réduisent le pourcentage des oeufs qui atteignent le stade oeillé. Ce produit a une irritation

et dommages graves aux yeux (oedème, hyperémie, écoulement purulent, opacification et nécrose de la cornée); si ingéré: diarrhée et douleurs abdominales.

V.3.2. La Safranine:

La safranine est un colorant rose utilisé dans la [coloration de Gram](#) comme contre colorant à la place de la [fuchsine](#).

Safranine o ou rouge de base 2 est employé comme contre- tache dans quelques protocoles de souillure, colorant tous les noyaux de cellules rouges. C'est la contre- tache classique dans une tache de gramme. Elle peut également être employée pour la détection des granules de cartilage, de mucine et de mastocyte.

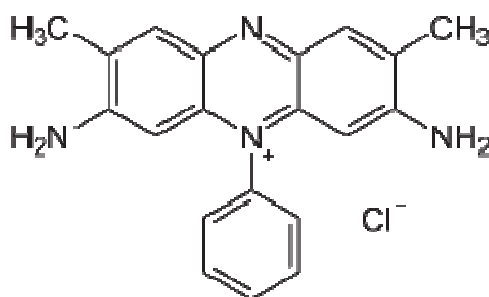


Figure41:Structure chimique de la safranine.

Quelque propriétés physicochimiques sont regroupées sur le tableau 17 ci-dessous;

Tableau 17: propriétés physicochimique de la Safranine O.

Numéro de CAS	477-73-6
CINo	50240
Formule chimique	C ₂₀ H ₁₉ ClN ₄
Poids moléculaire	350.85g/mol
Contenu de colorant	~ 95%
Perte sur le séchage	8% maximum
Etat physique	solide
Couleur	rouge

V.4. Dosage par spectrophotométrie:

V.4.1. Introduction:

L'analyse chimique, ensemble des procédures et des techniques utilisées pour identifier et quantifier la composition d'un échantillon de matière. L'analyse chimique immédiate est la séparation des corps purs d'un mélange ; l'analyse élémentaire consiste à séparer et à doser les éléments d'une combinaison chimique. On ne parlera pas ici de cette dernière. L'analyse *qualitative* permet de déterminer la nature des éléments chimiques présents dans un composé, et l'analyse *quantitative* a pour but de doser un ou plusieurs de ses constituants. Par exemple, déterminer si un échantillon de sel contient l'élément iode est une analyse qualitative ; doser le pourcentage massique de l'iode présent dans l'échantillon est une analyse quantitative

Parmi les ces technique il y a ; méthodes optiques:

Les méthodes optiques, Ce sont les techniques d'analyse physiques les plus précises et les plus employées. Elles utilisent l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière. Parmi ces méthodes, on peu citer : les spectrophotométries d'absorption dans le visible, dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge, la microscopie électronique, la spectroscopie d'émission, la spectroscopie d'absorption atomique et la diffraction par rayons X

Le but de la spectrophotométrie est de déterminer l'atténuation de l'intensité D'un faisceau lumineux, caractérisée par une longueur d'onde, qui traverse une Solution ou un film. Les matériaux peuvent être caractérisés sous forme solide Ou liquide.

Un spectrophotomètre analyse l'énergie lumineuse réfléchié ou transmise d'une molécule.

Le spectrophotomètre est constitué :

- ✓ d'une source lumineuse poly chromatique (lumière blanche émise par une lampe à filament de tungstène)
- ✓ d'un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde à partir de la lumière blanche. Il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche. La sélection se fait à l'aide d'une fente.
- ✓ d'une cuve contenant un échantillon de solution de l'espèce colorée que l'on étudie.
- ✓ d'une cellule photoélectrique qui fournit un courant électrique proportionnel au nombre de photons qu'elle reçoit.
- ✓ d'un détecteur électronique dont la réponse est proportionnelle à ce courant électrique et permet une mesure relative de l'intensité lumineuse.

V.4.2. Principe de la spectrophotométrie [135]

Le spectrophotomètre fait passer une radiation (lumière) monochromatique (une seule longueur d'onde) à travers une longueur L (longueur de la cuve du spectrophotomètre) de solution et mesure l'absorbance A (grandeur liée à la quantité de lumière absorbée par la solution).

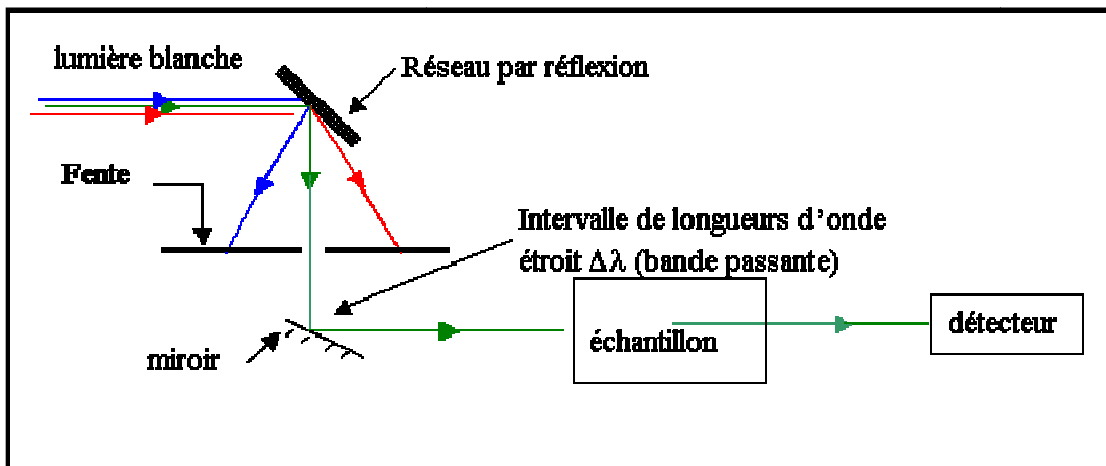


Figure42 : Schéma simplifié d'un spectrophotomètre.

L'absorbance dépend de la couleur de la radiation, de sa longueur d'onde

V.4.3. Loi d'Absorption

Les lois d'adsorption sont valables pour les spectres d'adsorption dans les domaines ultraviolets et visibles.

V.4.3.1. Loi de Beer - Lambert

L'absorbance est fonction de la concentration du soluté comme le montre la loi de Beer — Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \dots\dots\dots (30)$$

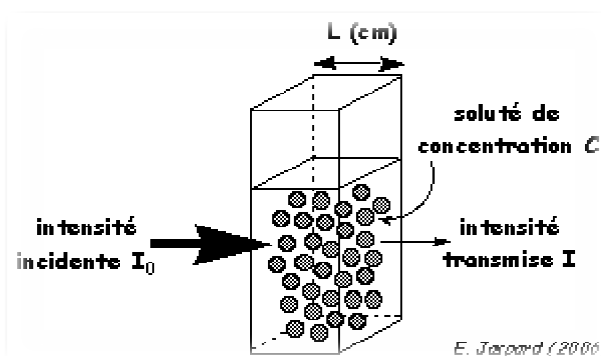


Figure43 : Passage de la lumière à travers la cuve.

La spectrophotométrie visible mesure les variations d'intensité d'un faisceau lumineux lors de la traversée d'une substance colorée.

- A = absorbance sans unité

- I_0 = intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)
- I = intensité lumineuse transmise
- ϵ = coefficient d'extinction (qui dépend de la longueur d'onde)
- l = longueur du trajet optique (en cm)
- C = concentration du soluté (l'unité dépend de celle du coefficient d'extinction)

Si la concentration du soluté est en M (ou mol.L⁻¹), ϵ est en M¹.cm⁻¹ et on l'appelle coefficient d'extinction molaire : ϵ_M

Si la concentration du soluté est en % (masse/volume), ϵ est en g⁻¹.L.cm⁻¹ et on l'appelle coefficient d'extinction pondéral : $\epsilon_{1\%}$

V.4.4 Les avantages de l'analyse spectrophotométrique [136]

- Cette méthode est intéressante car elle n'est pas destructrice vis-à-vis de l'échantillon
- Le plus souvent c'est la méthode de choix pour le dosage des traces (faibles quantités de substances).
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour des mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

De plus, les perfectionnements apportés aux appareils permettent d'atteindre parfois une précision comparable ou meilleure que celles des méthodes volumétriques.

V.4.5. Erreurs et précautions à prendre pour les éviter

La méthode spectrométrique comporte certaines possibilités d'erreurs liées au matériel utilisé, à la solution examinée, à des facteurs humains et à des conditions opératoires mal adaptées.

- Nécessité d'une propreté rigoureuse des cuves qui seront convenablement lavées, rincées puis conservées à l'abri de la poussière en évitant les empreintes des doigts sur les surfaces.
- Choix de la longueur d'onde maximale d'adsorption par balayage.
- Placer les cuves toujours exactement dans la même position dans son logement car l'épaisseur traversée par la lumière pourrait être différente.

V.4.6. Etablissement des courbes d'étalonnage

Avant d'établir les courbes d'étalonnage du Vert de Malachite et de la Safranine par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer les longueurs d'onde maximales d'absorption qui sont 615 nm pour le Vert de Malachite et 520 nm pour la Safranine.

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère I (SMI) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées.

Nous établissons ainsi, par exemple, la droite de la courbe d'étalonnage du Vert de Malachite et de la Safranine.

Les résultats des absorbances sont regroupés dans les tableaux 18 et 19 et représentés graphiquement sur les figures 44 à 45.

V.4.6.1. Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite

Tableau 18: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Vert de Malachite ($\lambda_{\max} = 615$ nm).

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_0 (mg/L)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5
Absorbance	0.00	0.05	0.119	0.158	0.224	0.293	0.352	0.412	0.482	0.547

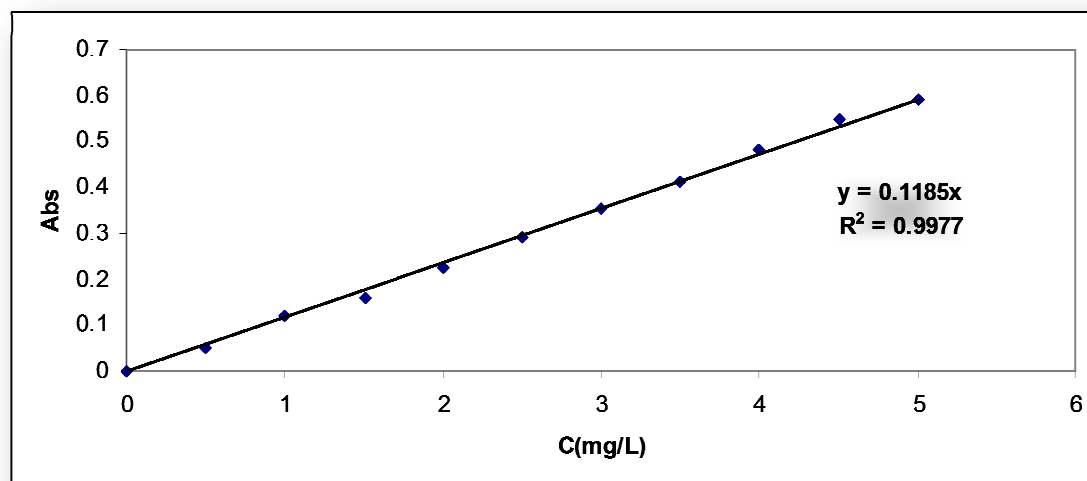


Figure 44: Courbe d'étalonnage du vert de Malachite.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0.9977 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation $A = 0.1185 C$ pour déterminer la concentration en Vert de Malachite d'une solution donnée.

V.4.6.2. Courbe d'étalonnage de la Safranine:

Tableau 19 : Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage de la Safranine ($\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$).

Echantillon	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_0 (mg/L)	0	2	4	6	8	10	12	17	18	19
Absorbance	0.000	0.082	0.168	0.314	0.395	0.456	0.583	0.826	0.877	0.917

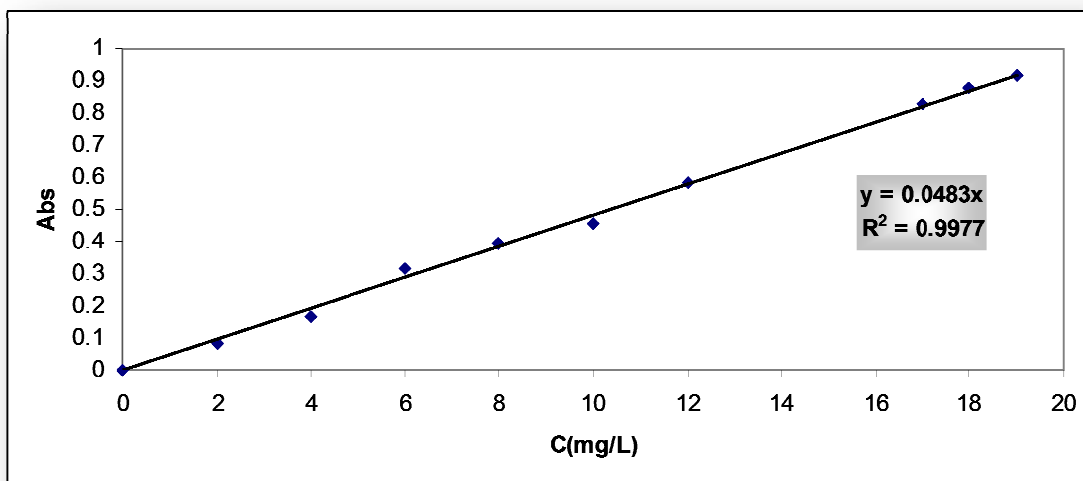


Figure 45: Courbe d'étalonnage de la Safranine.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0.9977 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation $A = 0.0483C$ pour déterminer la concentration en Safranine d'une solution donnée.

V.7. Test d'Adsorption

V.7.1. L'étude de l'adsorption du Vert de Malachite dans la solution simple

Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption du Vert de Malachite dans la solution simple (1 colorant) pour pouvoir comparer l'adsorption de ce dernier avec celle d'une solution binaire (2 colorants), pour cela il faut étudier l'influence de quelques paramètres tels que le temps, la dose, le pH et la température sur l'adsorption.

V.7.1.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'adsorption du Vert de Malachite en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été menée dans le but de déterminer le taux d'élimination du Vert de Malachite depuis leur mise en contact jusqu'à 360min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25mL prélevés de la solution du Vert de Malachite de concentrations choisies arbitrairement pour chaque adsorbant. Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.1g de chacun des adsorbants utilisés. Les solutions ont été analysées au bout de 30min jusqu'à 360min. La centrifugation en vue de la séparation du charbon actif et de l'adsorbat a été effectuée à 4000 tr/min pendant 20 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000U/min). Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

Pour confirmer le temps d'équilibre pour chaque adsorbant, on a étudié deux concentrations dont les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 20 et 21 et représentés graphiquement sur les figures 46 et 47.

Tableau 20: Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot pour $C_0=800$ et 900mg/L .

Temps (h)	0.5	1	2	3	4	6
	<i>$C_0=800\text{mg/L}$</i>					
Céq (mg/L)	1.53	0.72	0.41	0.30	1.27	0.35
(Co-Céq)/Co (%)	99.81	99.91	99.95	99.96	99.84	99.96
	<i>$C_0=900\text{mg/L}$</i>					
Céq (mg/L)	8.31	5.63	2.90	3.72	3.41	1.61
(Co-Céq)/Co (%)	99.08	99.37	99.68	99.59	99.62	99.82

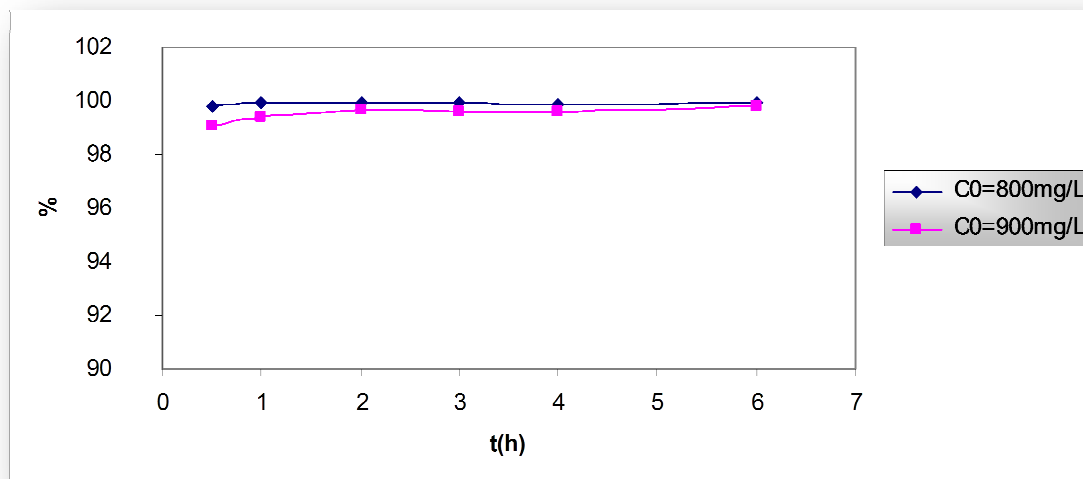


Figure 46: Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction du temps pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4 .

Tableau 21: Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Vert de Malachite par le Charbon d'Aldrich pour $C_0=500$ et 700mg/L .

Temps (h)	0.5	1	2	3	4	6
<i>$C_0=500\text{mg/L}$</i>						
Céq (mg/L)	1.56	0.78	0.60	0.53	1.00	1.06
(C_0 -Céq)/ C_0 (%)	99.69	99.84	99.88	99.89	99.80	99.79
<i>$C_0=700\text{mg/L}$</i>						
Céq (mg/L)	68.35	21.73	11.18	5.70	6.96	7.59
(C_0 -Céq)/ C_0 (%)	90.24	96.9	98.40	99.19	99.01	98.92

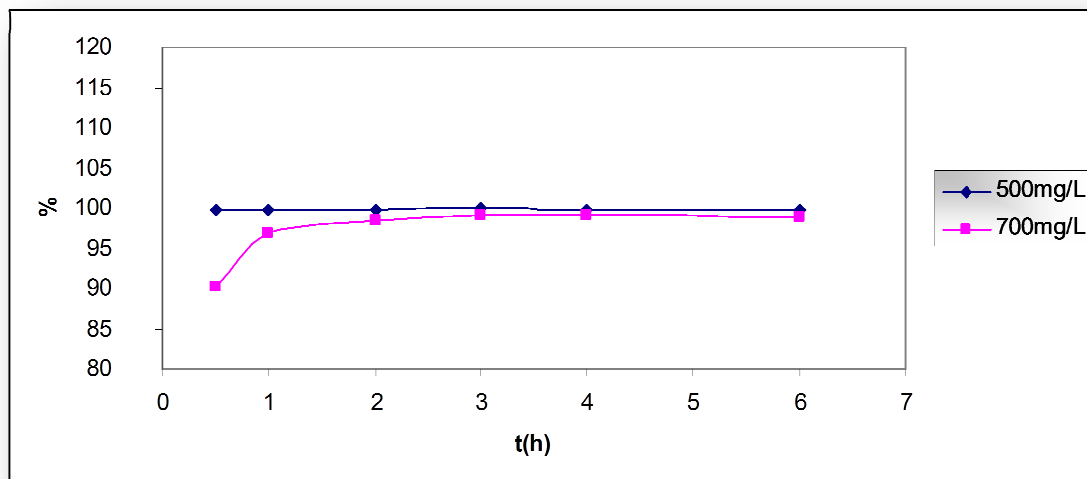


Figure 47: Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction du temps par le charbon actif d'Aldrich.

Les figures 46 et 47 montrent les résultats obtenus d'adsorption pour le Vert de Malachite par les deux supports d'adsorption. Le pourcentage d'élimination de cette substance augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse.

Ces figures montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement, pour chaque adsorbant, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations, a été considéré et présenté dans le tableau ci-dessous :

Tableau 22: Résultats du temps d'équilibre du Vert de Malachite pour tous les adsorbants.

Adsorbants	Activation H_3PO_4	Aldrich
Temps d'équilibre	2	3
(h)		

V.7.1.2. Etude de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25mL de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité respectivement avec 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4g d'adsorbants étudiés pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination de la substance à fixer.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 23 et 24 et représentés graphiquement sur les figures 48 et 49.

Tableau 23: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot pour $C_0=900$ et 1000mg/L .

Dose (g/L)	2	4	8	12	16
<i>$C_0=900\text{mg/L}$</i>					
Céq (mg/L)	208.44	1.76	0.12	0.084	0.076
($C_0 - \text{Céq}$)/ C_0 (%)	76.84	99.80	99.99	99.99	99.99
<i>$C_0=1000\text{mg/L}$</i>					
Céq (mg/L)	300	2.50	0.253	0.101	0.068
($C_0 - \text{Céq}$)/ C_0 (%)	70.00	99.75	99.97	99.99	99.99

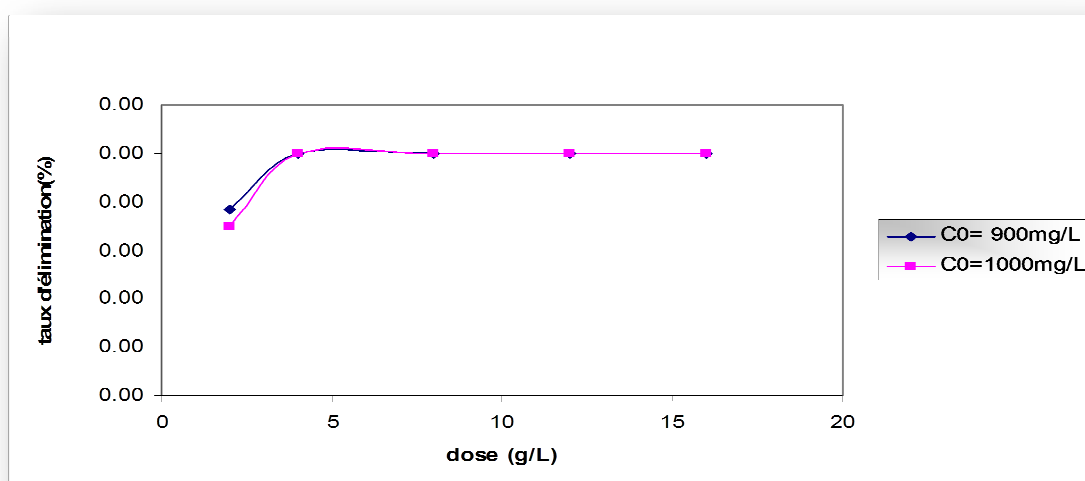


Figure 48: Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction de la dose pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4 .

Tableau 24: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Vert de Malachite par le charbon d'Aldrich pour C0=500 et 700mg/L.

Dose (g/L)	2	4	8	12	16
	<i>C0=500mg/L</i>				
Céq (mg/L)	142.41	2.29	1.17	0.68	1.20
(Co-Céq)/Co %	71.52	99.54	99.77	99.86	99.76
	<i>C0=700mg/L</i>				
Céq (mg/L)	338.82	32.49	1.05	1.77	2.53
(Co-Céq)/Co %	51.60	95.36	99.85	99.75	99.64

Les figures 48 et 49 montrent que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employé. Ces doses présentent les taux d'adsorption les plus élevés et ont été utilisées pour toutes les manipulations, voir tableau page suivante;

Tableau 25: Résultats de l'effet de la dose du Vert de Malachite pour tous les adsorbants.

Adsorbants	Activation H ₃ PO ₄	Aldrich
Dose (g/L)	4	8

V.7.1.3. Etude de l'effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. 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 [137, 138, 139].

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 [140].

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.

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 mL de solution connue de Vert de Malachite, la gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant,

le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une masse de poudre de noyaux d'abricot activés ainsi que le charbon actif d'Aldrich.

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du Vert de Malachite en fonction du pH sont rassemblés dans les tableaux 26 et 27 et représentés graphiquement dans les figures 50 et 51.

Tableau 26: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄.

pH	2	4	6	8	10
	<i>C₀=1200mg/L</i>				
Céq (mg/L)	42.70	18.90	3.65	2.78	3.51
(Co-Céq)/Co (%)	96.44	98.42	99.70	99.77	99.71
	<i>C₀=1400mg/L</i>				
Céq (mg/L)	78.99	26.16	7.54	5.05	5.79
(Co-Céq)/Co (%)	94.36	98.13	99.46	99.64	99.59

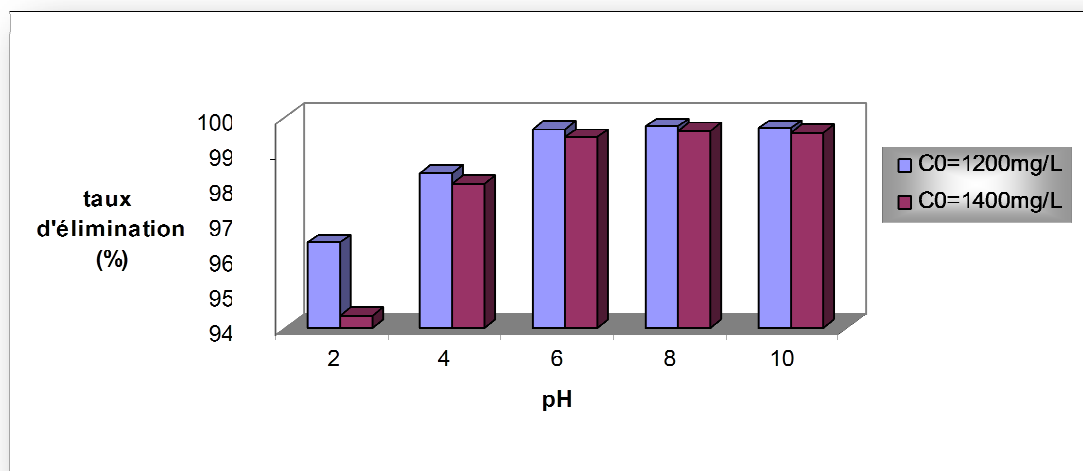


Figure 50: Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction du pH pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄.

Tableau 27: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich.

pH	2	4	6	8	10
	<i>C₀=1400mg/L</i>				

Céq (mg/L)	3.08	1.451	0.717	0.084	0.38
(Co-Céq)/Co (%)	99.78	99.90	99.95	99.99	99.97
<i>C₀=1600mg/L</i>					
Céq (mg/L)	5.65	3.24	1.39	0.28	0.66
(Co-Céq)/Co (%)	99.65	99.80	99.91	99.98	99.96

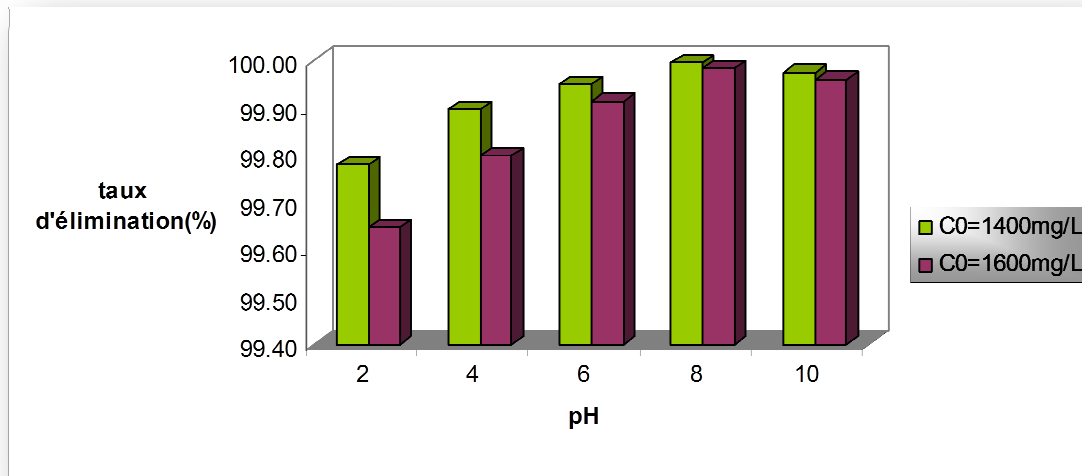


Figure 51: Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction du pH par le charbon actif d'Aldrich.

Les études préalables ont montré que la capacité d'adsorption augmente lorsque le pH diminue. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption.

On peut observer sur les figures 50 et 51 que les meilleurs pourcentages d'éliminations du Vert de Malachite sont obtenus à des valeurs de pH basiques pour tous les adsorbants. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour les adsorbants étudiés. Pour le charbon actif issu des noyaux d'abricot activés chimiquement par l'acide phosphorique, le pH_{pcz} est de 3.6. A un pH supérieur à ce point, la charge à la surface du charbon actif est négative, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des cations de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour le Vert de Malachite. A un pH inférieur au pH_{pcz} , la surface du charbon actif devient positive donc il y a une répulsion entre les cations dans la solution et la charge positive du charbon actif diminuant ainsi l'adsorption.

Le tableau suivant résume les valeurs de pH obtenus pour tous les systèmes étudiés :

Tableau 28 : Valeurs optimales du pH pour l'adsorption du Vert de Malachite par les différents adsorbants étudiés.

Adsorbants	Activation	Aldrich
	H ₃ PO ₄	
pH	8	8

V.7.1.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Vert de Malachite.

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [141, 142, 143, 144]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

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

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux 29 et 30 et représentés sur les figures 52 à 53.

Tableau 29:Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄.

Température (K)	298	303	313	
T ⁻¹ 10 ⁺³ (K ⁻¹)	3.36	3.30	3.19	
Activée (C ₀ =1200mg/L)	Céq (mg/L)	3.68	3.10	2.39
	Taux d'élimination (%)	99.08	99.23	99.40
	LnK _d	5.78	5.96	6.22

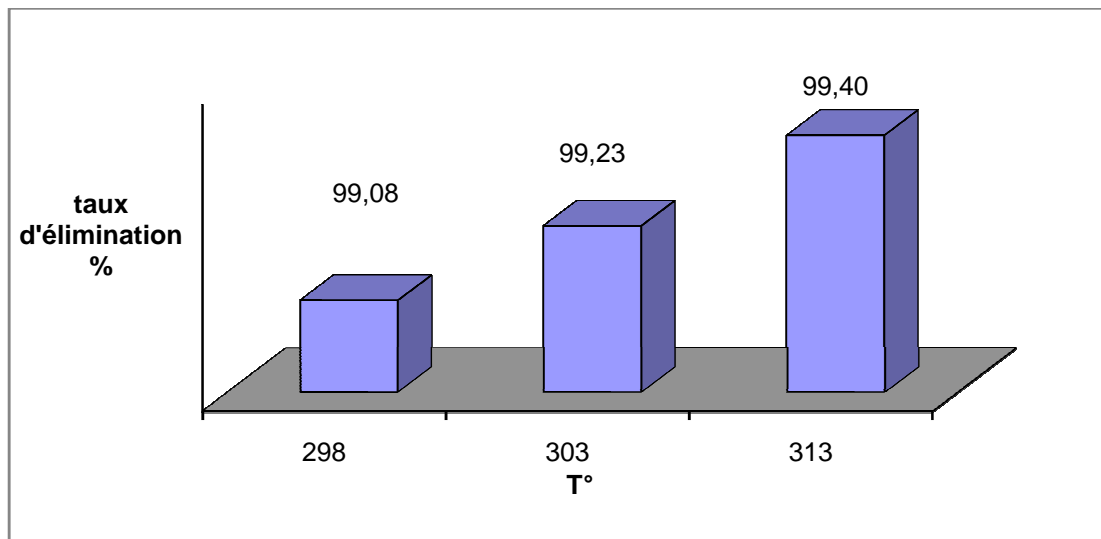


Figure 52: Effet de la température sur l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4 .

Tableau 30: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich.

Température (K)		298	303	313
$T^{-1} \cdot 10^3 (K^{-1})$		3.36	3.30	3.19
Aldrich	Céq (mg/L)	0.23	0.15	0.06
$(C_0=1400mg/L)$	Taux d'élimination (%)	99.94	99.96	99.99
	$\ln K_d$	8.72	9.13	10.07

On peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption pour tous les adsorbants. En effet, lorsque la température augmente, on assiste à une augmentation de la capacité d'élimination.

Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) liés au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d .

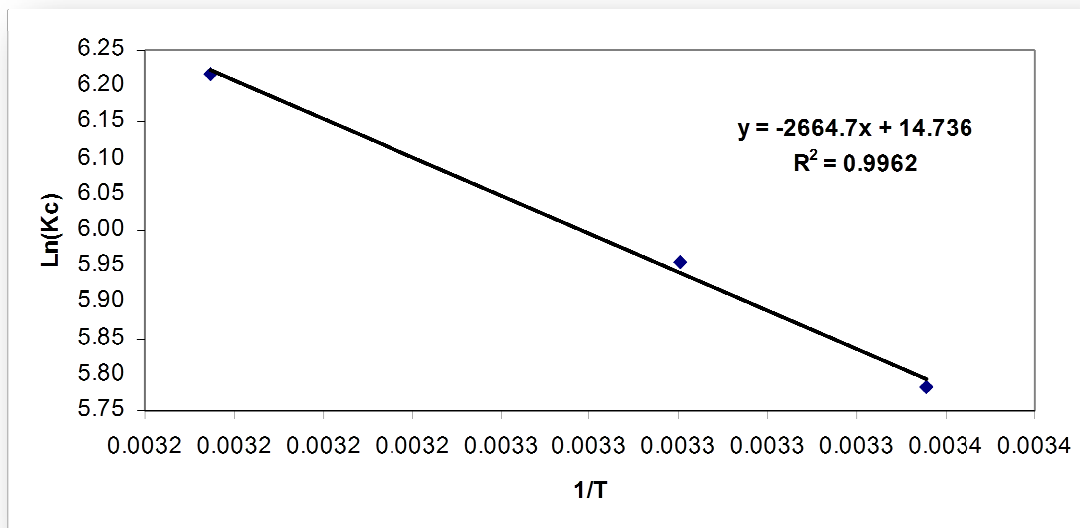


Figure 54: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés par le H_3PO_4 .

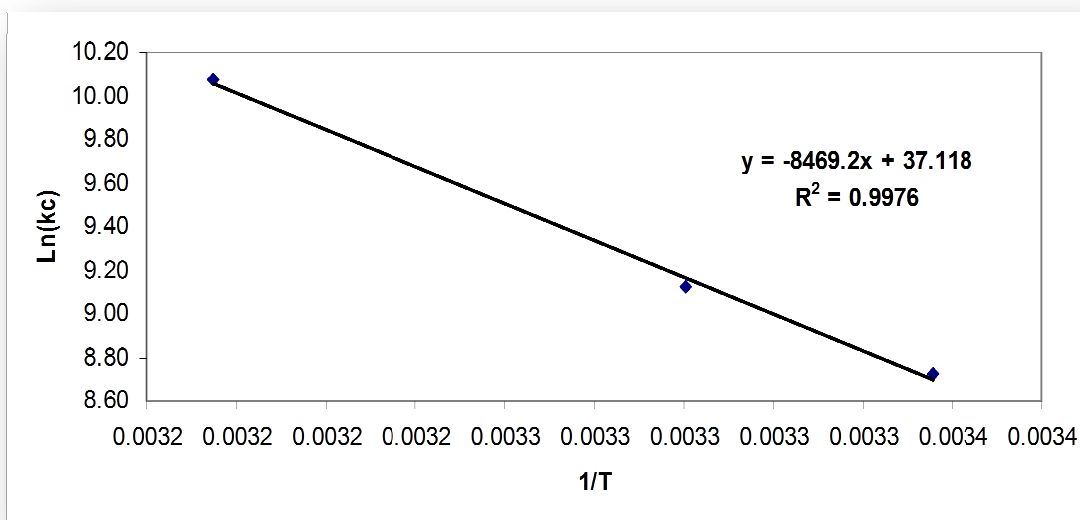


Figure 55: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich.

***Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Vert de Malachite**

Tableau 31: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄, et le charbon d'Aldrich.

Adsorbants	Equation	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K ^o)
		298K	303K	313K		
Aldrich	Y=-8469.2x+37.118 R ² =0.9976	-21.61	-22.99	-26.22	70.41	0.31
Activation H3PO4	Y=-2664.7x+14.736 R ² =0.979	-14.33	-15	-16.18	22.15	0.12

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs de ΔH positives, le critère le plus important durant l'adsorption, montrent que les réactions sont endothermiques.

La valeur de la chaleur d'adsorption obtenue pour nos échantillons confirme que les interactions avec le colorant sont de nature physique pour le cas des noyaux d'abricot activés donc une adsorption physique ($\Delta H < 50 \text{ KJ/mol}$) [145] par contre la valeur de la chaleur d'adsorption obtenues pour le charbon d'Aldrich montre que l'interaction avec le Vert de Malachite est de nature chimique ($\Delta H > 50 \text{ KJ/mol}$) et donc une adsorption chimique.

V.7.1.5. Isothermes d'adsorption du Vert de Malachite

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 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....etc

V.7.1.5.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient à partir d'expériences en batch ou l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution $C_{\text{éq}}$ (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$q_e = [(C_0 - C_{\text{éq}}) / m \cdot 1000] \cdot V \quad (31)$$

Où :

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

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

V : volume d'adsorbat (mL).

m : masse de l'adsorbant (g).

Dans cette partie, on a étudié l'isotherme d'adsorption du Vert de Malachite sur les différents adsorbants. Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant pour chaque type et 25 mL de chacune des solutions filles de concentration connues variant entre 700 à 3000 mg/L. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé et la quantité q_e est calculée selon l'équation (31).

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 acceptable étant en général supérieur à 0.99. Nous nous intéressons particulièrement aux isothermes d'adsorption de ces polluants par les charbons actifs que nous avons préparé.

Le Tableau 32 et les figures 56,57 regroupent les résultats d'adsorption du Vert de Malachite par les deux supports.

Tableau 32: Résultats des isothermes d'adsorption du Vert de Malachite par les noyaux d'abricot activés, et le charbon actif Aldrich.

Noyaux d'abricot activés			Aldrich		
C_0 (mg/L)	$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	q_e (mg/g)	C_0 (mg/L)	$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	q_e (mg/g)
800	0.31	199.92	700	0.03	87.5
900	0.29	224.93	900	0.28	112.5
1000	0.84	249.80	1000	0.25	125
1100	0.68	274.83	1100	0.17	137.5
1300	5.43	323.64	1300	0.37	162.45
1400	13.50	346.63	1400	1.09	174.9
1600	28.86	392.78	1600	0.3	199.96

1800	75.78	431.05	1800	0.55	224.93
2000	142.62	464.35	2000	0.72	249.91
2400	332.91	516.8	2400	32.41	295.94
-	-	-	2500	260.76	279.90
-	-	-	2600	375.11	278.11
-	-	-	2700	416.88	285.39
-	-	-	2800	376.37	302.95

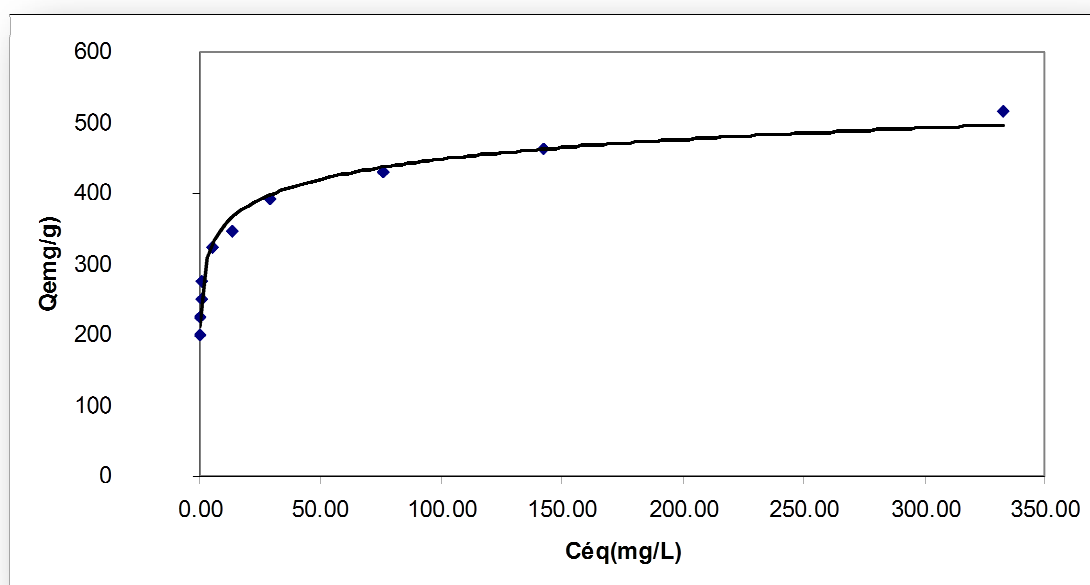


Figure 56: Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite sur les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4 .

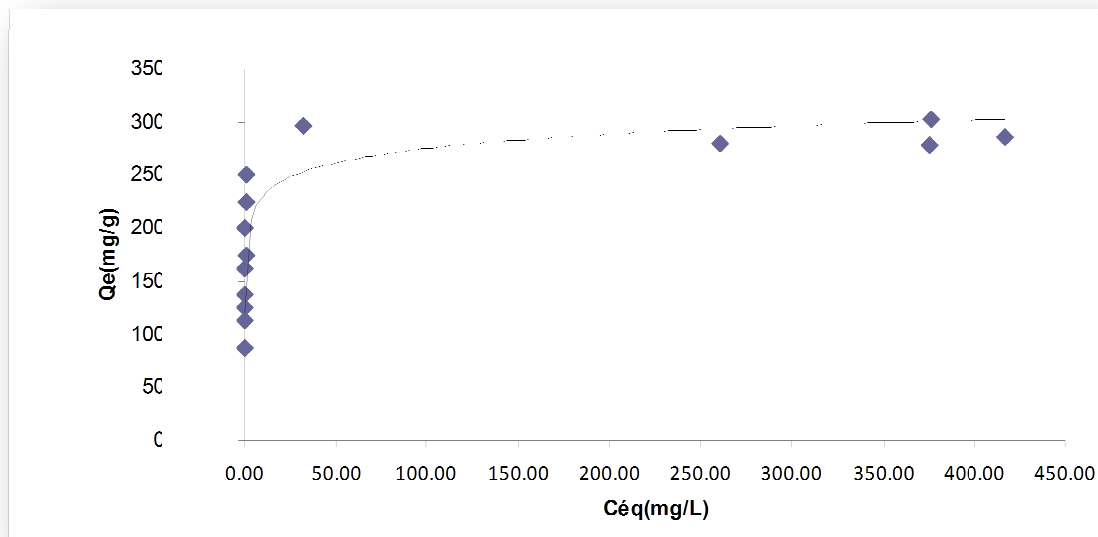


Figure 57: Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite sur le charbon actif d'Aldrich.

Les figures 56 et 57 représentent les isothermes d'adsorption du Vert de Malachite par les différents systèmes étudiés, ils montrent que les deux charbons actifs étudiés ont presque un comportement similaire :

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du Vert de Malachite augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide,
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption des charbons actifs. Les figures montrent que cette capacité d'adsorption du Vert de Malachite dépend fortement de la nature des charbons actifs utilisés.

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich pour tous les systèmes est représentée sur les figures 58 à 61 avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich linéaire avec ces constantes K_F et n .

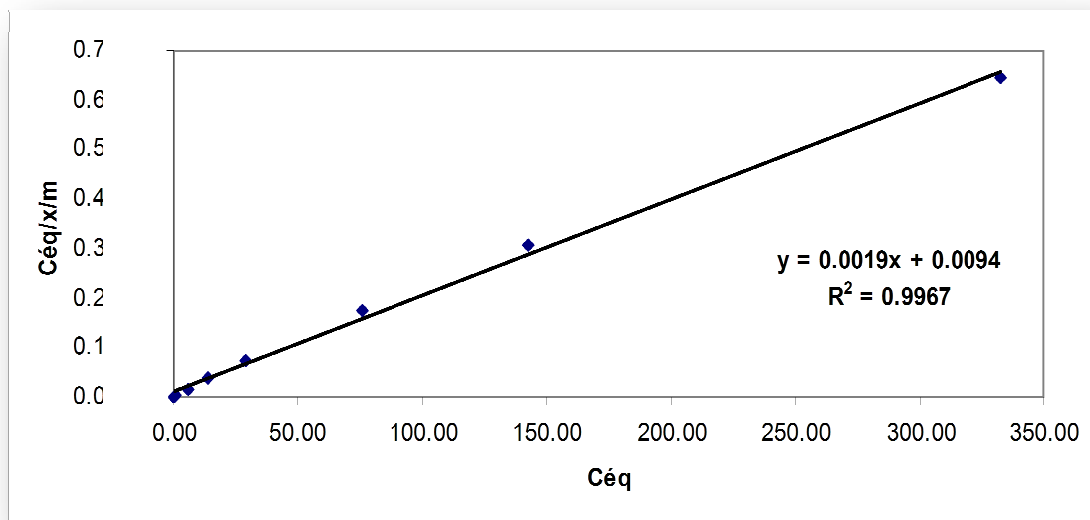


Figure 58: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Vert de Malachite sur les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4 .

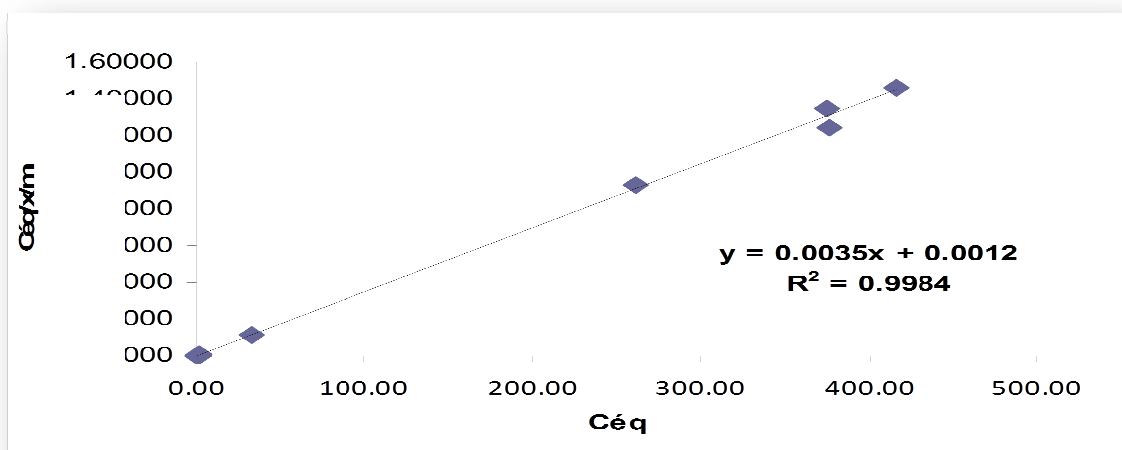


Figure 59: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Vert de Malachite sur le charbon actif d'Aldrich

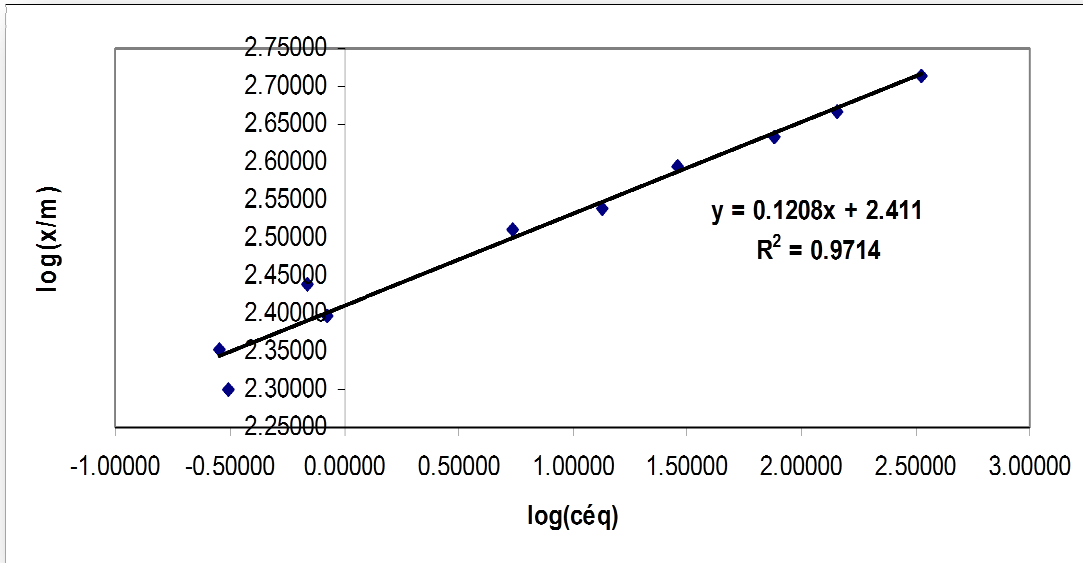


Figure 60: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Vert de Malachite sur les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄.

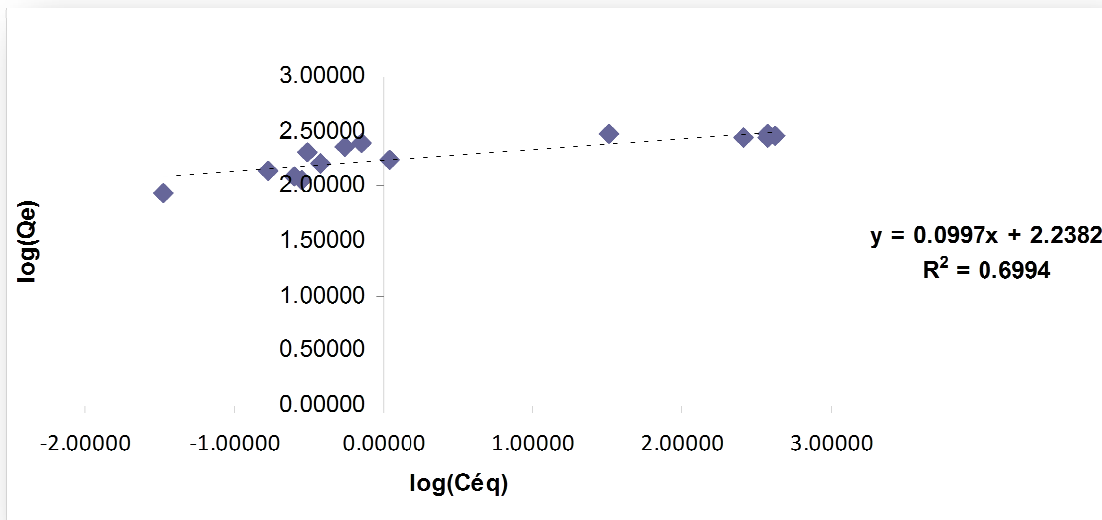


Figure 61: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Vert de Malachite sur le charbon actif d'Aldrich.

Tableau 33: Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Vert de Malachite par les supports étudiés.

Système	Equation de Langmuir	b	K_L	R^2
Aldrich	$Y=0,0035x+0.0012$	286	2.91	0.9984
Activation H_3PO_4	$Y=0,0019x+0.0094$	526	0.20	0.9967

Tableau 34: Constantes de Freundlich pour l'adsorption du Vert de Malachite par les supports étudiés.

Système	Equation de Freundlich	n	K_F	R^2
Aldrich	$Y=0.0997x+2.2382$	10.03	9.38	0.6994
Activation H_3PO_4	$Y=0,1208x+2.411$	8.3	11.14	0.9714

La linéarité des droites des figures 58 et 59 avec un coefficient de régression $R^2 > 0.99$ montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K_L pour les divers adsorbants étudiés.

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption du Vert de Malachite obtenu pour les divers adsorbants utilisés dans cette étude.

L'activation chimique par l'acide phosphorique et augmente largement la capacité d'adsorption de 526 mg/g. par rapport à la valeur obtenue par au charbon actif commercial d'Aldrich utilisé dans cette étude comme référence ayant donné une capacité d'adsorption de 286 mg/g.

Nous pouvons dire que la forte adsorption du Vert de Malachite sur le charbon actif à base de noyaux d'abricot activé chimiquement par l'acide phosphorique est due probablement à la présence d'une porosité accrue, les pores étant caractérisés par le pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que le Vert de Malachite. Donc, nos charbons actifs produits au laboratoire présentent une excellente affinité pour ce colorant.

Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les équations des droites obtenues pour le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélations bas indiquent que ce dernier n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du Vert de Malachite.

Si on se réfère au modèle de Langmuir, l'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface étant saturé lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface du charbon actif car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de l'étude thermodynamique. Cependant, cette dernière n'est pas suffisante pour l'étude de l'adsorption, il serait donc impératif pour tout chercheur d'étudier l'aspect cinétique de cette réaction.

V.7.1.6. Cinétique d'adsorption du Vert de Malachite

Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption des substances organiques étudiés. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et pH optimum trouvés pour chaque charbon.

La cinétique d'adsorption du Vert de Malachite sur les charbons actifs a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire. La représentation graphique des deux modèles de cinétique pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activés chimiquement par l'acide phosphorique est montrée sur les figures 62-67.

Les paramètres de l'équation de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre obtenus pour tous les systèmes sont présentés dans le tableau 35.

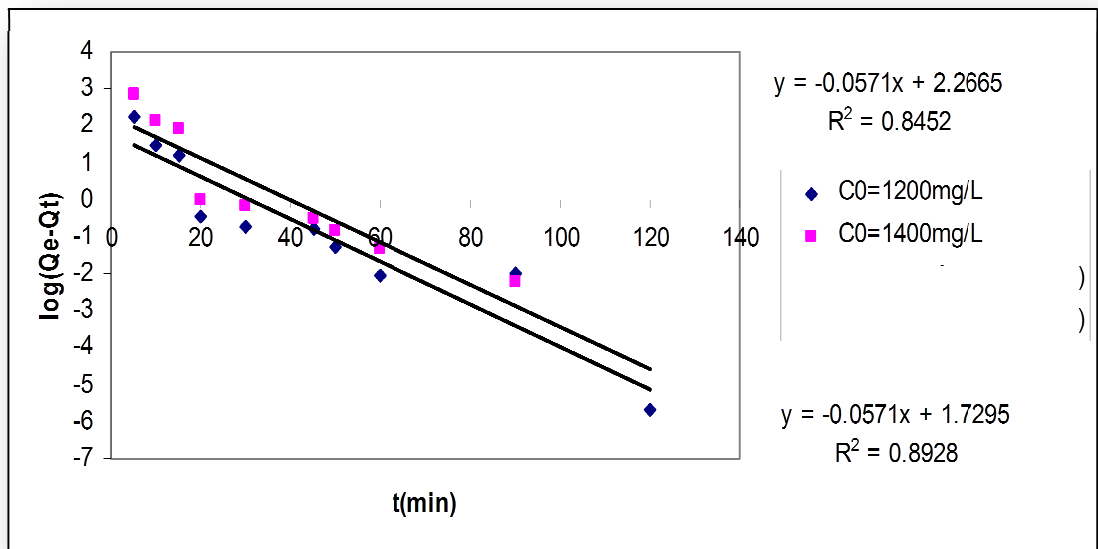


Figure 62: Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé.

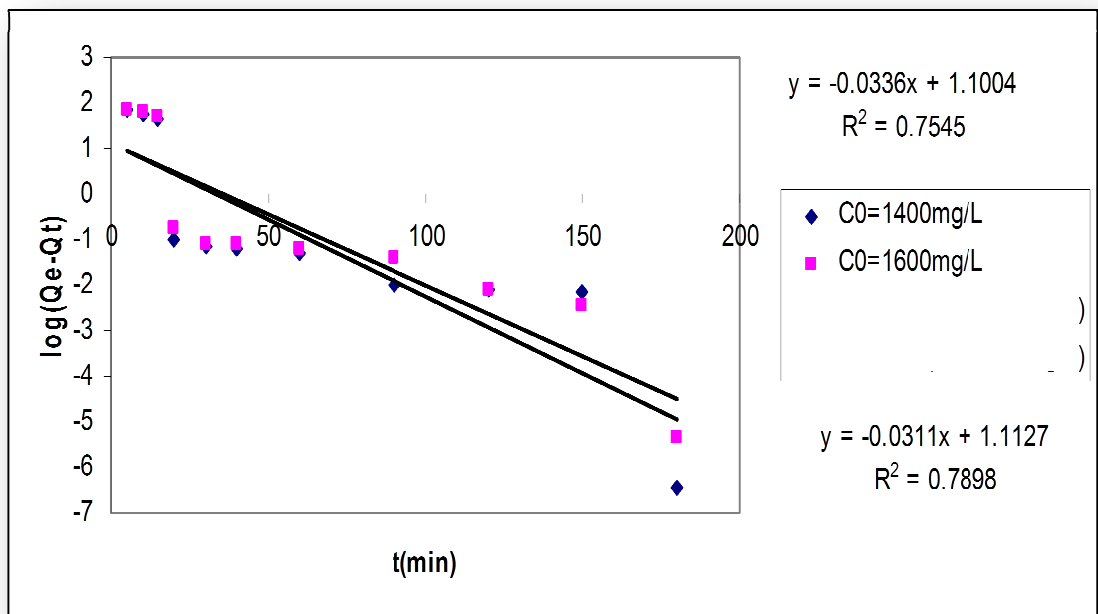


Figure 63: Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich.

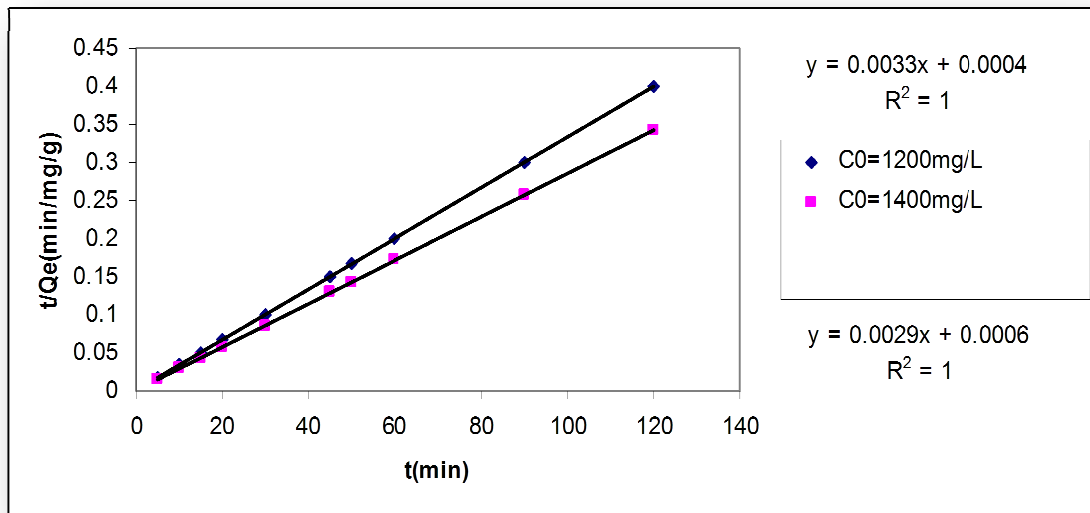


Figure 64: Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé.

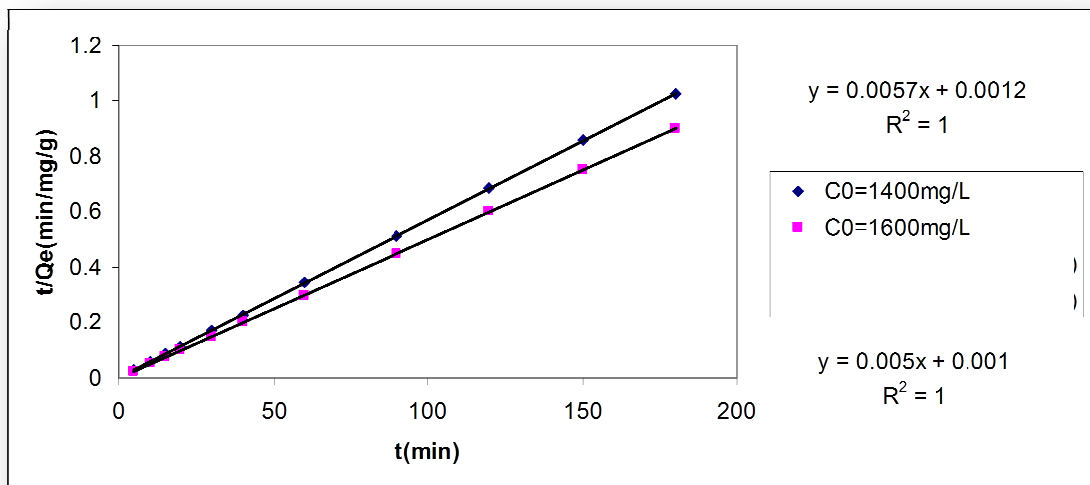


Figure 65: Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich.

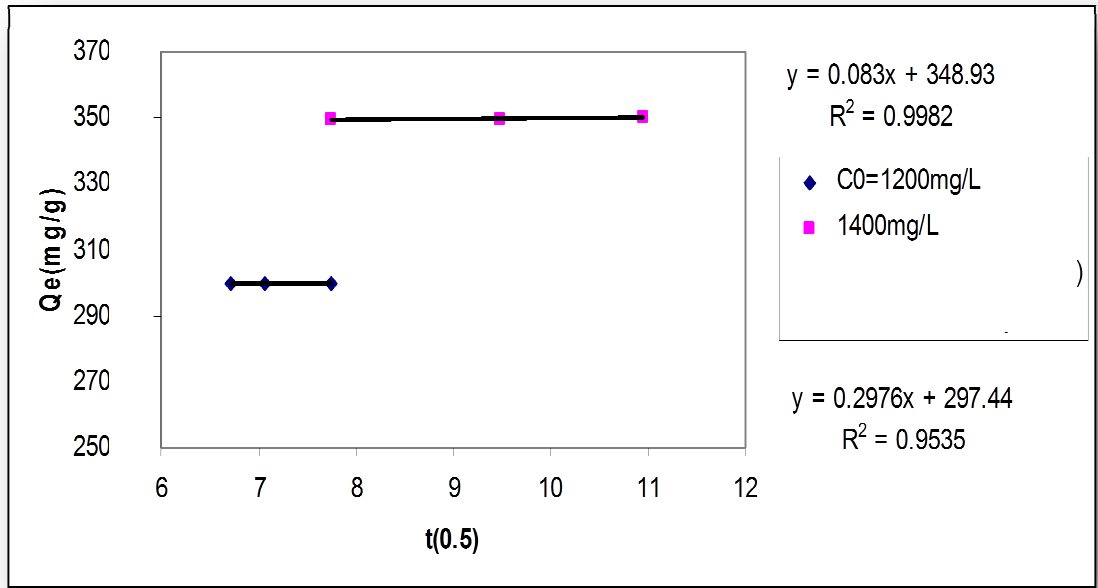


Figure 66: Courbe de cinétique de la diffusion intra-particulaire pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé.

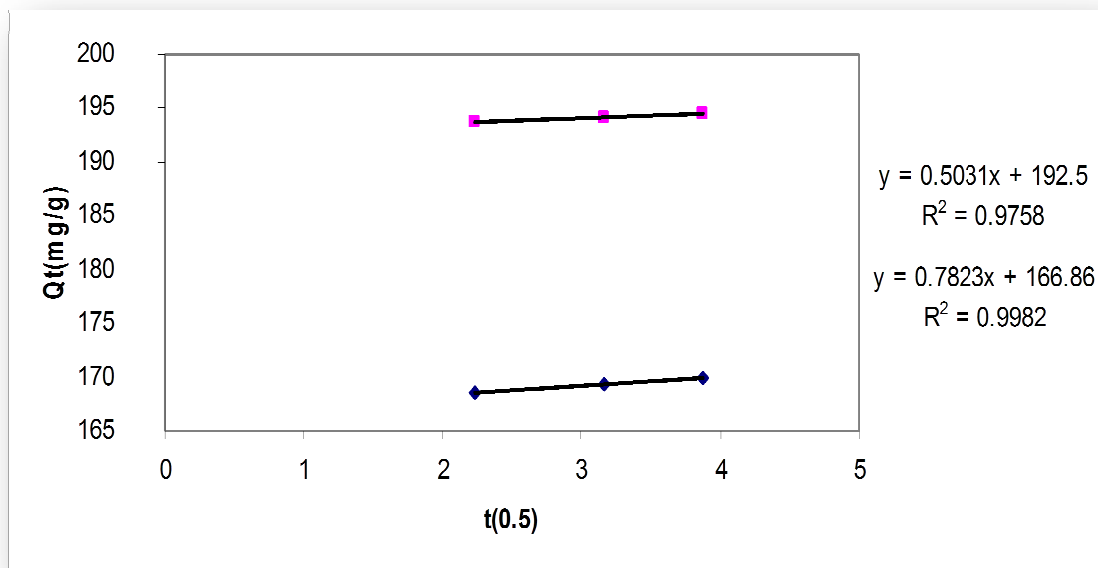


Figure 67: Courbe de cinétique de la diffusion intra-particulaire pour l'élimination du Vert de Malachite par le charbon actif d'Aldrich.

Tableau 35: Résultats de cinétique d'adsorption du vert de Malachite par les deux charbons étudiés.

Système		Aldrich		Activation par H ₃ PO ₄	
	Co (mg/L)	1400	1600	1200	1400
	q _{exp} (mg/g)	175	199.97	299.86	349.83
	q _e (calc) (mg/g)	3	3.04	5.64	9.65
Pseudo 1 ^{ier} ordre	K ₁	0.077	0.072	0.1315	0.1315
	R ²	0.7545	0.7898	0.8928	0.8452
Pseudo 2 ^{ième} ordre	q _e (calc) (mg/g)	175.44	200	303.03	344.83
	K ₂ (g/mg.min)	0.027	0.025	0.027	0.014
	R ²	1	1	1	1
	K _{init} (mg/g.min ^{1/2})	0.7823	0.5031	0.2976	0.083
Diffusion intra- particulaire	C	166.86	192.5	297.44	348.93
	R ²	0.9982	0.9758	0.9535	0.9982

L'ajustement linéaire de $\log(q_e - q_t)$ ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de q_e , *calc* et q_e , *exp*. Par contre le tracé de t/q_t en fonction de t donne une bonne droite avec un coefficient de régression $R^2 = 1$, confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique du Vert de Malachite pour tous les systèmes étudiés.

Les résultats de la cinétique d'adsorption du Vert de Malachite rapportés dans des travaux récents pour d'autres systèmes montrent que le pseudo-deuxième ordre représente conformément les données expérimentales dans beaucoup de cas [146,147, 148,149].

Les valeurs de q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des valeurs de q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [150,151].

L'équation de diffusion intraparticulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations du Vert de Malachite. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite.

V.7.2. Etude de l'adsorption de la Safranine dans la solution simple

D'une manière identique le même travail a été effectué pour l'étude de l'élimination de la Safranine.

V.7.2.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25mL prélevés de la solution de la Safranine de concentrations choisies arbitrairement pour chaque adsorbant. Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.1g de chacun des adsorbants utilisés.

Pour confirmer le temps d'équilibre pour chaque adsorbant, on a étudié deux concentrations dont les résultats sont regroupés dans les tableaux 36 et 37 et représentés graphiquement sur les figures 68 et 69.

Tableau 36: Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot pour $C_0=1600$ et 1800 mg/L.

Temps (h)	0.5	1	2	3	4	6
	<i>$C_0=1600$mg/L</i>					
Céq (mg/L)	2.34	2.28	0.48	0.66	0.43	0.48
(Co-Céq)/Co (%)	99.71	99.72	99.94	99.92	99.95	99.94
	<i>$C_0=1800$mg/L</i>					
Céq (mg/L)	8.72	4.87	2.82	4.49	1.95	1.18
(Co-Céq)/Co (%)	99.03	99.46	99.69	99.50	99.78	99.87

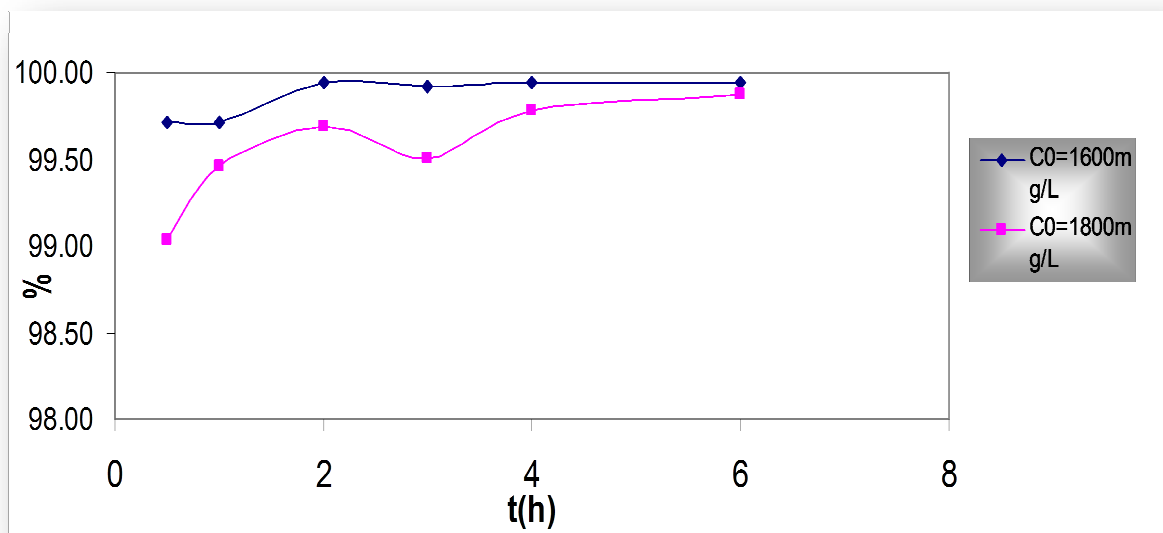


Figure 68: Taux d'élimination de la Safranine en fonction du temps pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄.

Tableau 37: Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption de la Safranine par le Charbon d'Aldrich pour C0=1000 et 1200mg/L.

Temps (h)	0.5	1	2	3	4	6
<i>C0=1000mg/L</i>						
Céq (mg/L)	2.53	1.35	0.56	1.82	2.07	1.47
(Co-Céq)/Co (%)	99.75	99.87	99.94	99.82	99.79	99.85
<i>C0=1200mg/L</i>						
Céq (mg/L)	9.69	3.17	2.15	1.53	1.66	3.85
(Co-Céq)/Co (%)	99.19	99.74	99.82	99.87	99.86	99.68

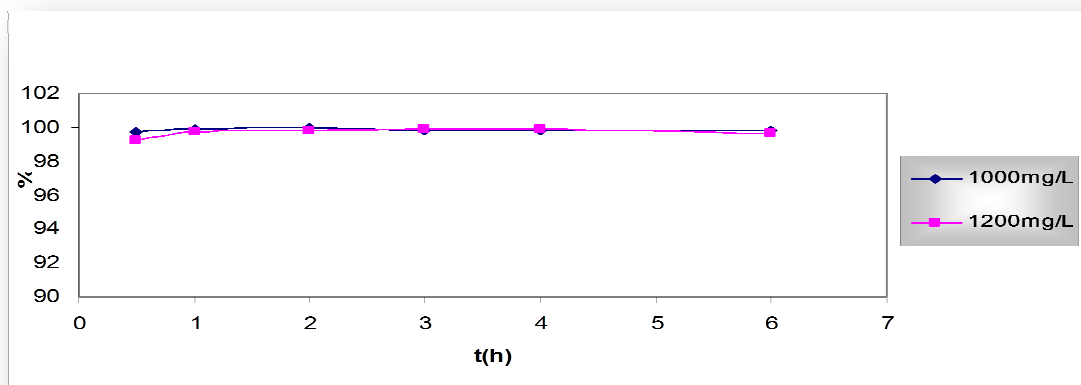


Figure 69: Taux d'élimination de la Safranine en fonction du temps par le charbon actif d'Aldrich.

Ces figures montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement, pour chaque adsorbant, un temps supposé suffisant pour atteindre l'équilibre est présenté dans le tableau ci-dessous :

Tableau 38: Résultats du temps d'équilibre de la Safranine pour tous les adsorbants.

Adsorbants	Activation H ₃ PO ₄	Aldrich
Temps d'équilibre (h)	2	2

V.7.2.2. Etude de la dose de l'adsorbant

Un volume de 25mL de la solution de la Safranine de concentration connue a été mélangé et agité respectivement avec 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4g d'adsorbants étudiés pendant le temps d'équilibre déterminé auparavant. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination de la substance à fixer.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 39 et 40 et représentés graphiquement sur les figures 70 et 71.

Tableau 39: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot pour C₀=1800 et 2000mg/L.

Dose (g/L)	2	4	8	12	16
<i>C₀=1800mg/L</i>					
Céq (mg/L)	188.41	1.33	0.46	0.35	0.21
(C ₀ -Céq)/C ₀ (%)	89.53	99.93	99.97	99.98	99.99
<i>C₀=2000mg/L</i>					
Céq (mg/L)	319.36	4.1	0.25	0.21	0.17
(C ₀ -Céq)/C ₀ (%)	84.03	99.80	99.99	99.99	99.99

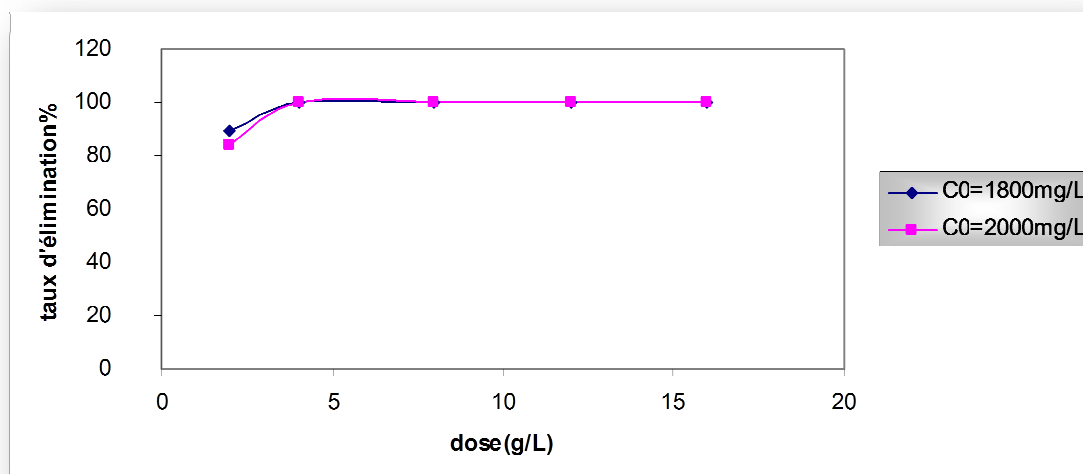


Figure 70: Taux d'élimination de la Safranine en fonction de la dose pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4 .

Tableau 40: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption de la Safranine par le charbon d'Aldrich pour $C_0=1000$ et 1200 mg/L.

Dose (g/L)	2	4	8	12	16
<i>$C_0=1000$mg/L</i>					
Céq (mg/L)	300.21	1.41	2.07	1.33	0.43
($C_0-Céq$)/ C_0 %	69.98	99.86	99.79	99.87	99.96
<i>$C_0=1200$mg/L</i>					
Céq (mg/L)	326.09	1.97	14.49	1.18	0.83
($C_0-Céq$)/ C_0 %	74.92	99.85	98.89	99.91	99.94

Les figures 70 et 71 montrent que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employé. Ces doses présentent les taux d'adsorption les plus élevés et ont été utilisées pour toutes les manipulations, voir tableau page suivante;

Tableau 41: Résultats de l'effet de la dose de la Safranine pour tous les adsorbants.

Adsorbants	Activation H_3PO_4	Aldrich
Dose (g/L)	4	4

V.7.2.3. Etude de l'effet du pH

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 mL de solution connue de la Safranine, la gamme de pH a été choisit afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une masse de poudre de noyaux d'abricot activés ainsi que le charbon actif d'Aldrich.

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption de la Safranine en fonction du pH sont rassemblés dans les tableaux 42 et 43 et représentés graphiquement dans les figures 72 et 73.

Tableau 42: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄.

pH	2	4	6	8	10	12
	<i>C₀=2000mg/L</i>					
Céq (mg/L)	9.98	5.84	3.11	3.66	2.46	0.68
(Co-Céq)/Co (%)	99.50	99.71	99.84	99.82	99.88	99.97
	<i>C₀=2200mg/L</i>					
Céq (mg/L)	11.93	7.85	5.49	4.49	4.12	3.17
(Co-Céq)/Co (%)	99.40	99.61	99.73	99.78	99.79	99.84

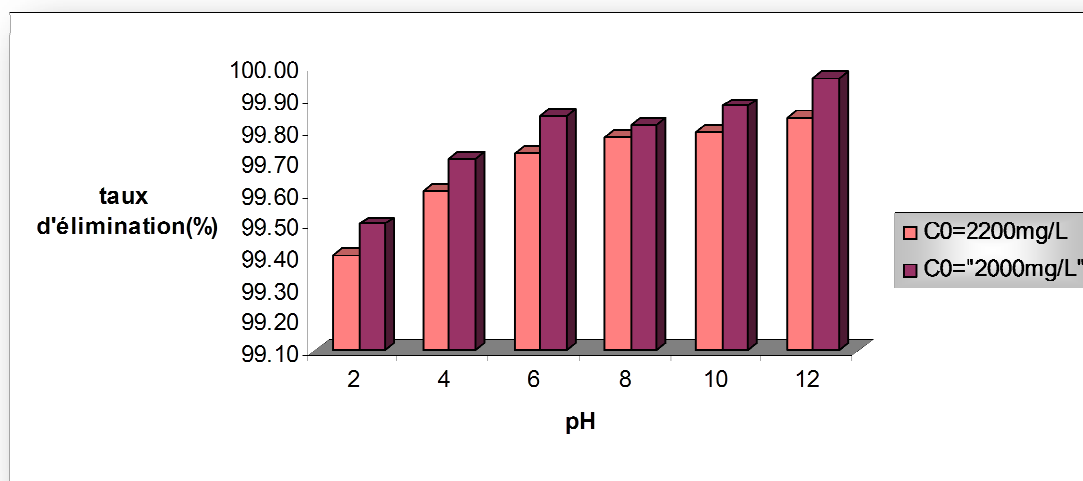


Figure 72: Taux d'élimination de la Safranine en fonction du pH pour les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄.

Tableau 43: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich.

pH	2	4	6	8	10	12
	<i>C₀=1200mg/L</i>					
Céq (mg/L)	1.78	2.28	0.72	1.64	1.35	0.14
(Co-Céq)/Co (%)	99.85	99.81	99.94	99.86	99.89	99.99
	<i>C₀=1400mg/L</i>					
Céq (mg/L)	8.05	6.21	5.94	4.12	3.42	2.42
(Co-Céq)/Co (%)	99.33	99.48	99.50	99.66	99.72	99.80

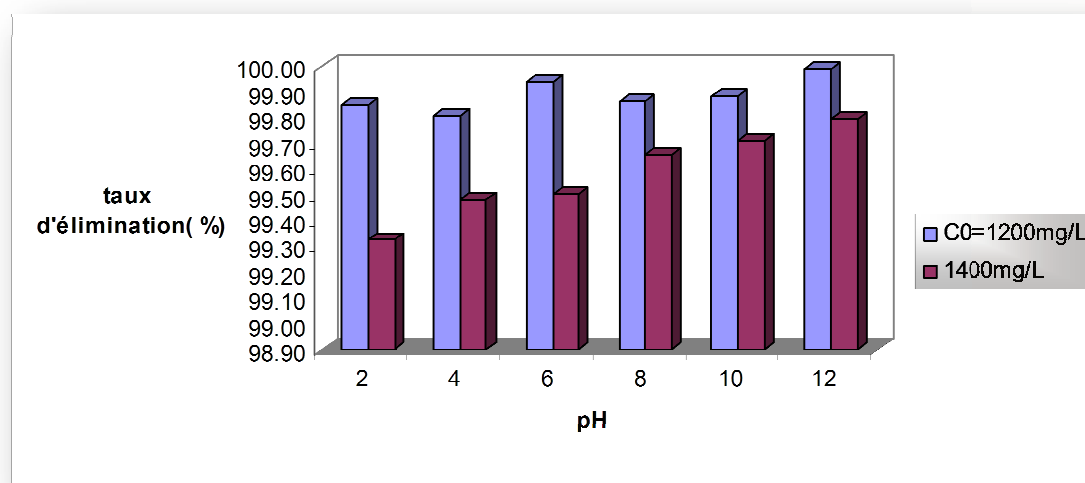


Figure 73: Taux d'élimination de la Safranine en fonction du pH par le charbon actif d'Aldrich.

On peut observer sur les figures 72 et 73 que les meilleurs pourcentages d'éliminations de la Safranine sont obtenus à des valeurs de pH basiques pour tous les adsorbants. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour les adsorbants étudiés. Pour le charbon actif issu des noyaux d'abricot activés chimiquement par l'acide phosphorique, le pH_{pcz} est de 3.6. A un pH supérieur à ce point, la charge à la surface du charbon actif est négative, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des cations de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour la Safranine. A un pH inférieur au pH_{pcz} , la surface du charbon actif devient positive donc il y a une répulsion entre les cations dans la solution et la charge positive du charbon actif diminuant ainsi l'adsorption.

Le tableau suivant résume les valeurs de pH obtenus pour tous les systèmes étudiés :

Tableau 44: Valeurs optimales du pH pour l'adsorption de la Safranine par les différents adsorbants étudiés.

Adsorbants	Activation H ₃ PO ₄	Aldrich
pH	12	12

V.7.2.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption de la Safranine

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

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux 45 et 46 et représentés sur les figures 74 à 75.

Tableau 45: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄.

Température (K)	298	303	313	
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$	3.36	3.30	3.19	
Activé ($C_0=2400mg/L$)	Céq (mg/L)	0.77	2.57	6.11
	Taux d'élimination (%)	99.81	99.36	98.47
	LnK _d	8.05	6.84	5.97

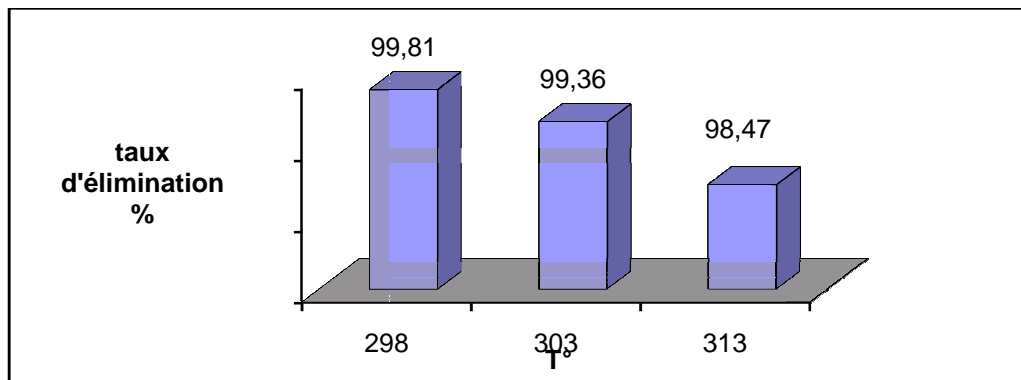


Figure 74: Effet de la température sur l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4 .

Tableau 46: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich.

Température (K)	298	303	313	
$T^{-1} \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	3.36	3.30	3.19	
Aldrich	Céq (mg/L)	5.67	4.78	2.32
$(C_0=1000\text{mg/L})$	Taux d'élimination (%)	98.58	98.80	99.42
	$\ln K_d$	5.67	4.78	2.32

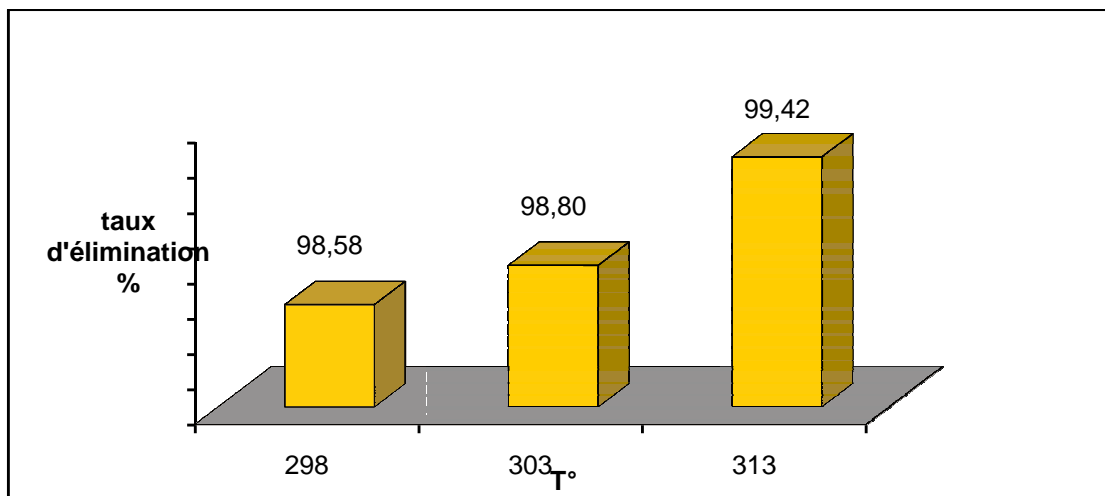


Figure 75: Effet de la température sur l'adsorption de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich.

On peut déduire que l'excitation thermique du processus d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption pour le charbon d'Aldrich tandis qu'elle l'a ralenti pour le charbon issu des noyaux d'abricot. En effet, lorsque la température augmente on assiste à une augmentation de capacité d'élimination pour le premier et le contraire pour le second.

Pour confirmer ces résultats, les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) liés au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d sont calculés.

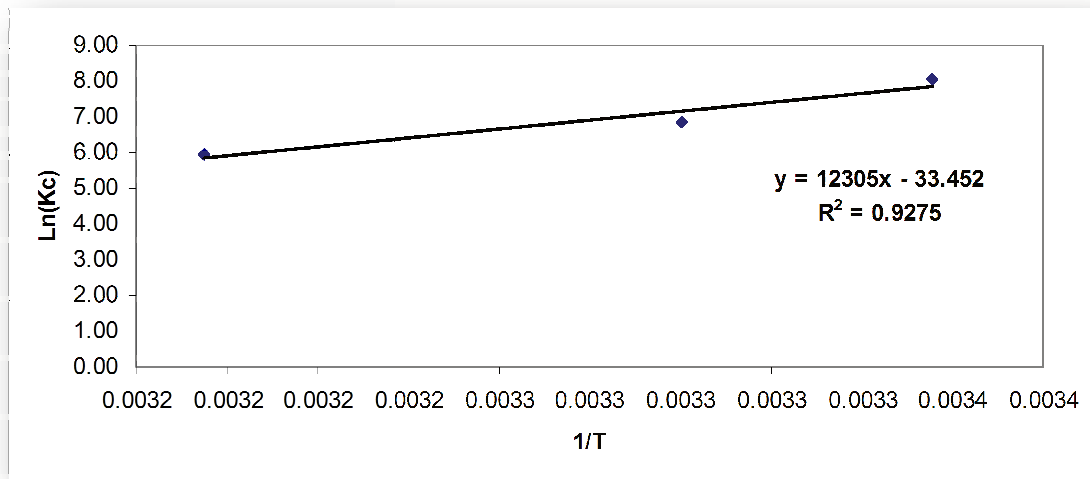


Figure 76: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés par le H_3PO_4 .

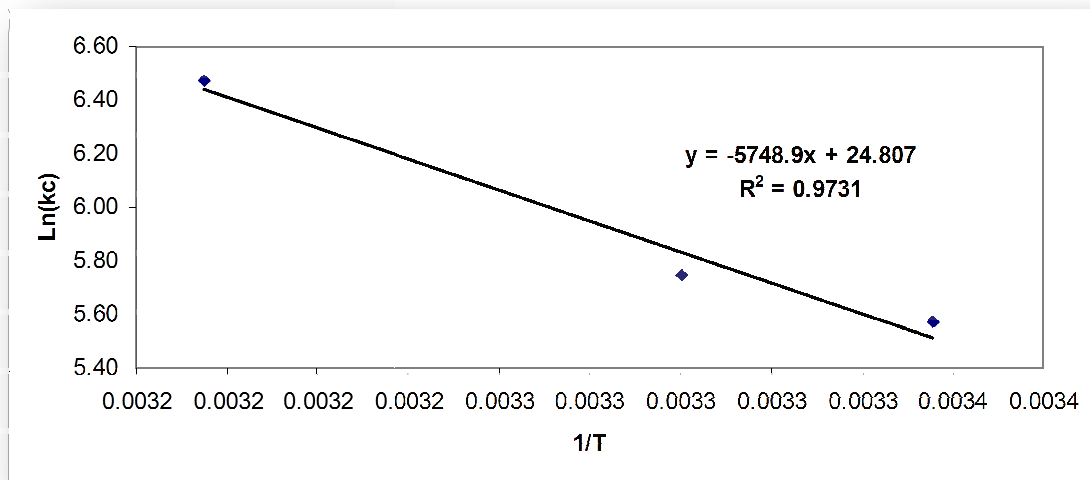


Figure 77: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich.

***Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la Safranine**

Tableau 47: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄, et le charbon d'Aldrich.

Adsorbants	Equation	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K ^o)
		298K	303K	313K		
Aldrich	Y=-5748.9x+24.807 R ² =0.9731	-13.81	-14.52	-16.84	47.79	0.21
Activation H3PO4	Y=12305x-33.452 R ² =0.9275	-19.95	-17.3	-15.54	-102.3	0.28

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). La valeur de ΔH positive pour le cas du charbon commercial, montre que la réaction est endothermique.

V.7.2.5. Isothermes d'adsorption de la Safranine

V.7.2.5.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

Afin d'étudier l'isotherme d'adsorption de la Safranine sur les différents adsorbants, dans une série de béchers, une quantité optimisée d'adsorbant est introduite et 25 mL de chacune des solutions filles de concentration connues variant entre 700 à 4000 mg/L. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé.

Tableau 48: Résultats des isothermes d'adsorption de la Safranine par les noyaux d'abricot activés, et le charbon actif Aldrich.

Noyaux d'abricot activés			Aldrich		
C_0 (mg/L)	$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	q_e (mg/g)	C_0 (mg/L)	$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	q_e (mg/g)
2000	0.68	499.83	1200	0.31	1199.9
2200	3.27	594.18	1400	2.38	1399.4
2600	6.00	648.50	1600	25.26	1593.7
2800	11.99	697	1800	63.15	1748.2
3000	60.56	734.9	2000	118.43	1970.4
3400	84.89	828.78	2200	225.15	2143.7
3500	216.87	820.78	2500	279.50	2430
3600	266.56	833.36	2600	354.03	2511.5
3700	269.15	857.71	2700	466.87	2583.3
3800	267.40	880.90	2800	497.93	2675.5
3900	406.31	873.42	3000	592.13	2851.9
4000	483.95	879.01	-	-	-

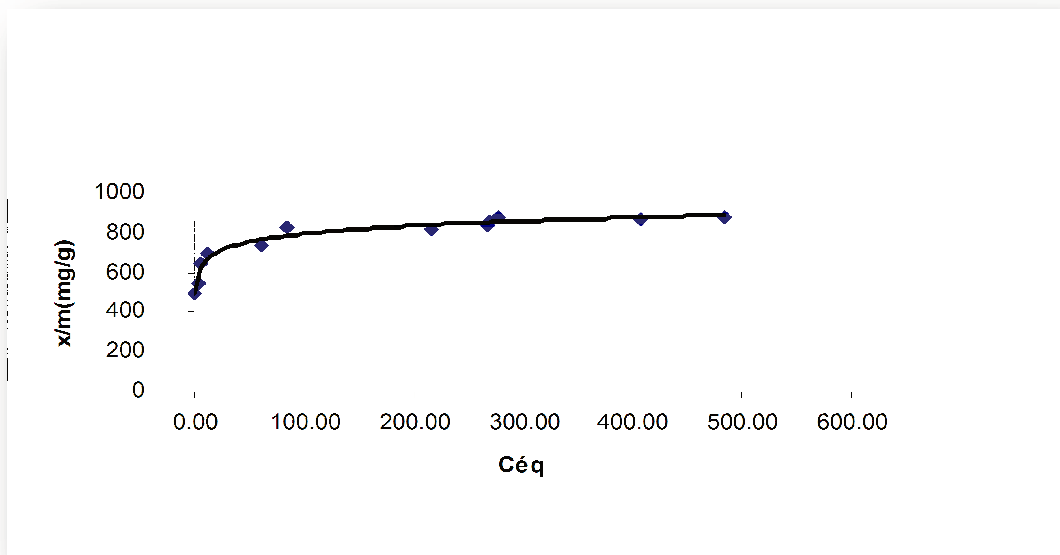


Figure 78: Isotherme d'adsorption de la Safranine sur les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H_3PO_4 .

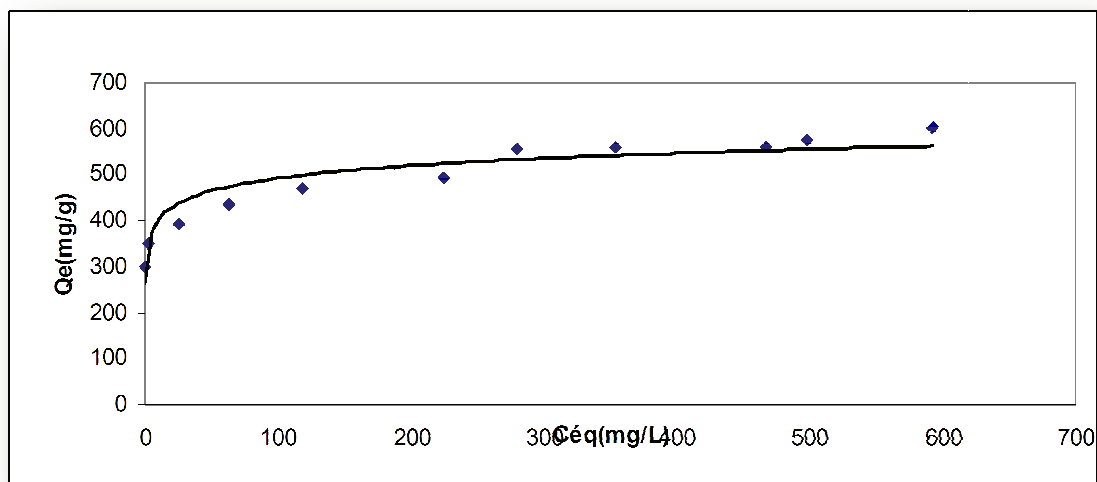


Figure 79: Isotherme d'adsorption de la Safranine sur le charbon actif d'Aldrich.

Les figures 78 et 79 représentent les isothermes d'adsorption de la Safranine par les différents systèmes étudiés, ils montrent que les deux charbons actifs étudiés ont presque un comportement similaire :

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée de la Safranine augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide,
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption des charbons actifs. Les figures montrent que cette capacité d'adsorption de la Safranine dépend fortement de la nature des charbons actifs utilisés.

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich pour tous les systèmes est représentée sur les figures 80 à 83 avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich linéaire avec ces constantes K_F et n .

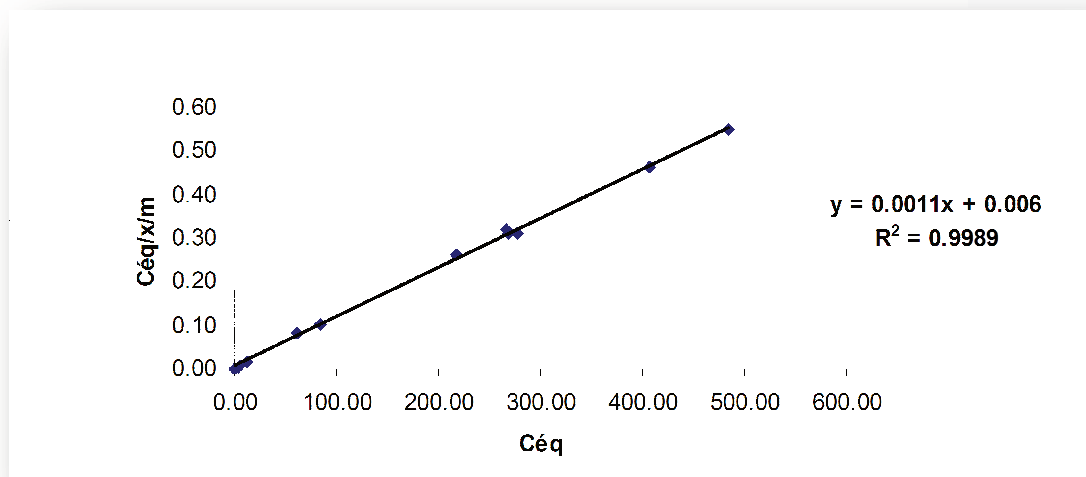


Figure 80: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption de la Safranine sur les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄.

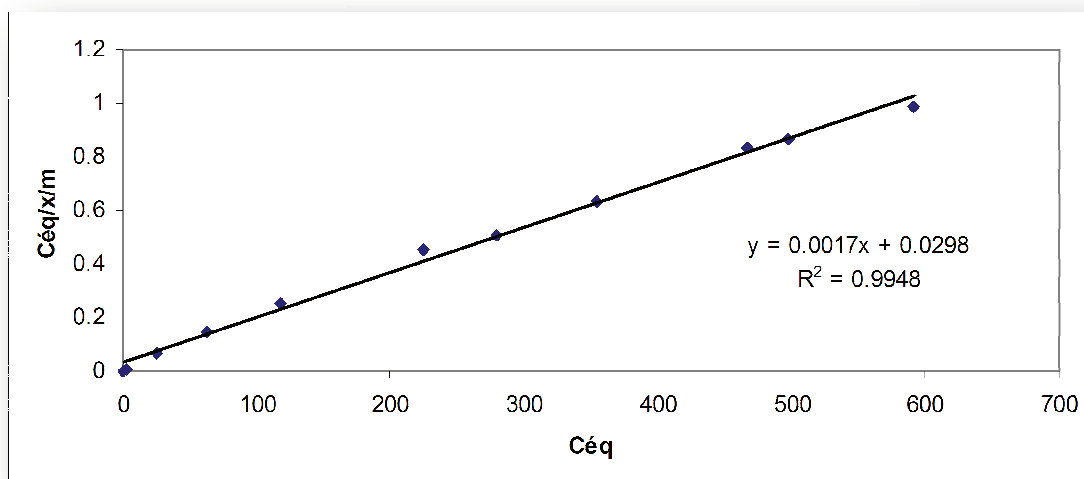


Figure 81: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption de la Safranine sur le charbon actif d'Aldrich.

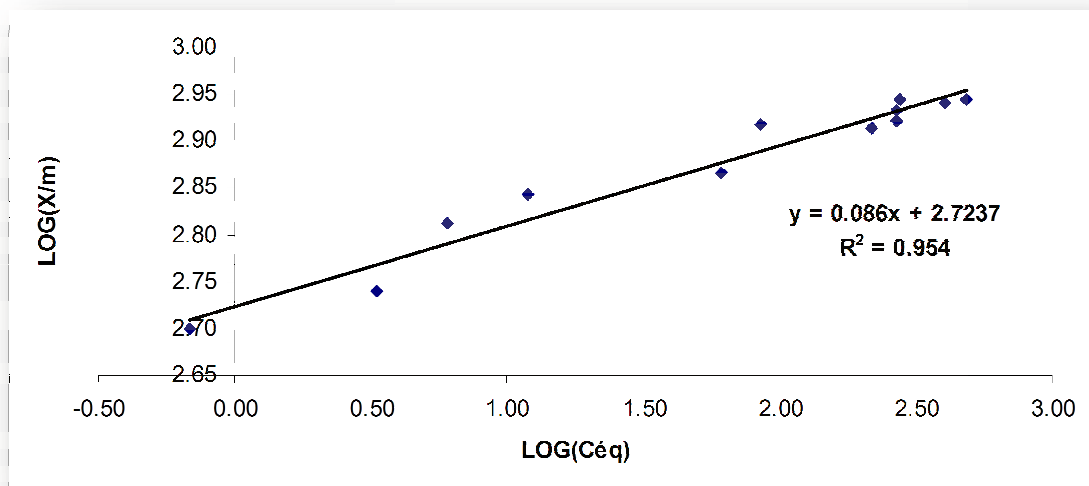


Figure 82: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la Safranine sur les noyaux d'abricot activés chimiquement par le H₃PO₄.

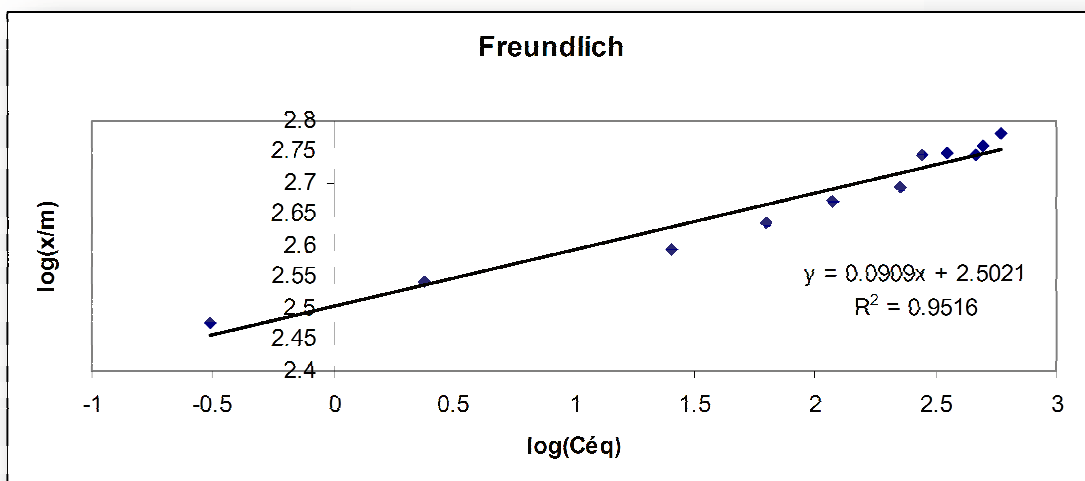


Figure 83: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la Safranine sur le charbon actif d'Aldrich.

Tableau 49: Constantes de Langmuir pour l'adsorption de la Safranine par les supports étudiés.

Système	Equation de Langmuir	b	K_L	R^2
Aldrich	$Y=0,0017x+0.0298$	588	1	0,9948
Activation H_3PO_4	$Y=0,0011x+0.006$	909	0.18	0,9989

Tableau 50: Constantes de Freundlich pour l'adsorption de la Safranine par les supports étudiés.

Système	Equation de Freundlich	n	K_F	R^2
Aldrich	$Y=0.0909x+2.5021$	11	12.20	0.9516
Activation H_3PO_4	$Y=0.086x+2.7237$	11.63	15.24	0.954

La linéarité des droites des figures 80 et 81 avec un coefficient de régression $R^2 > 0.99$ montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K_L pour les divers adsorbants étudiés.

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption de la Safranine obtenu pour les divers adsorbants utilisés dans cette étude.

L'activation chimique par l'acide phosphorique a augmenté largement la capacité d'adsorption de 909mg/g. par rapport à la valeur obtenue par le charbon actif commercial d'Aldrich utilisé dans cette étude comme référence ayant donné une capacité d'adsorption de 588 mg/g.

Nous pouvons dire que la forte adsorption de la Safranine sur le charbon actif d'Aldrich est due probablement à la présence d'une porosité accrue, les pores étant caractérisés par le pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que la Safranine.

Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les équations des droites obtenues pour le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélations bas indiquent que ce dernier n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption de la Safranine.

Si on se réfère au modèle de Langmuir, l'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface étant saturée lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface du charbon actif car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de l'étude thermodynamique. Cependant, cette dernière n'est pas suffisante pour l'étude de l'adsorption, il serait donc impératif pour tout chercheur d'étudier l'aspect cinétique de cette réaction.

V.7.2.6. Cinétique d'adsorption de la Safranine

La représentation graphique des deux modèles de cinétique pour l'élimination de la Safranine par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activés chimiquement par l'acide phosphorique est montrée sur les figures 84- 89.

Les paramètres de l'équation de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre obtenus pour tous les systèmes sont présentés dans le tableau 49.

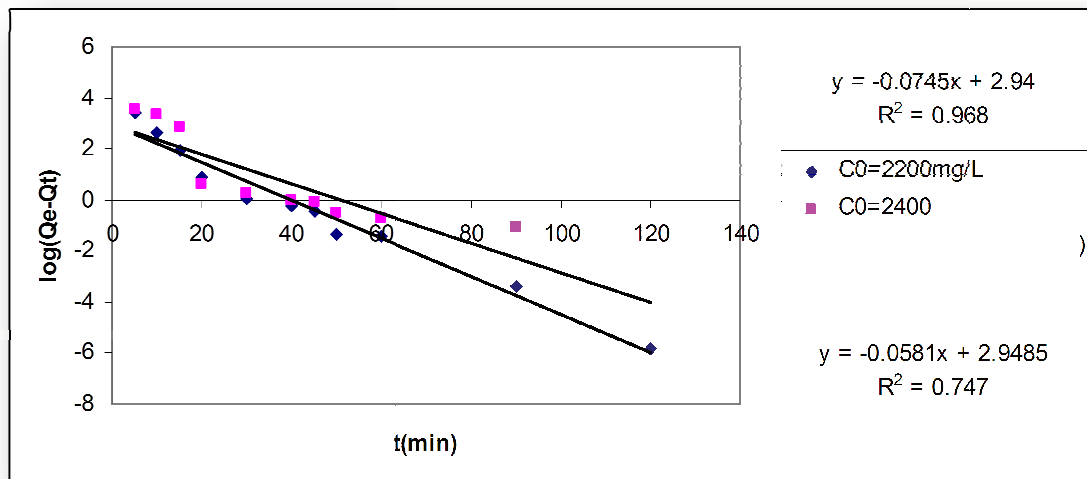


Figure 84: Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour la Safranine par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé.

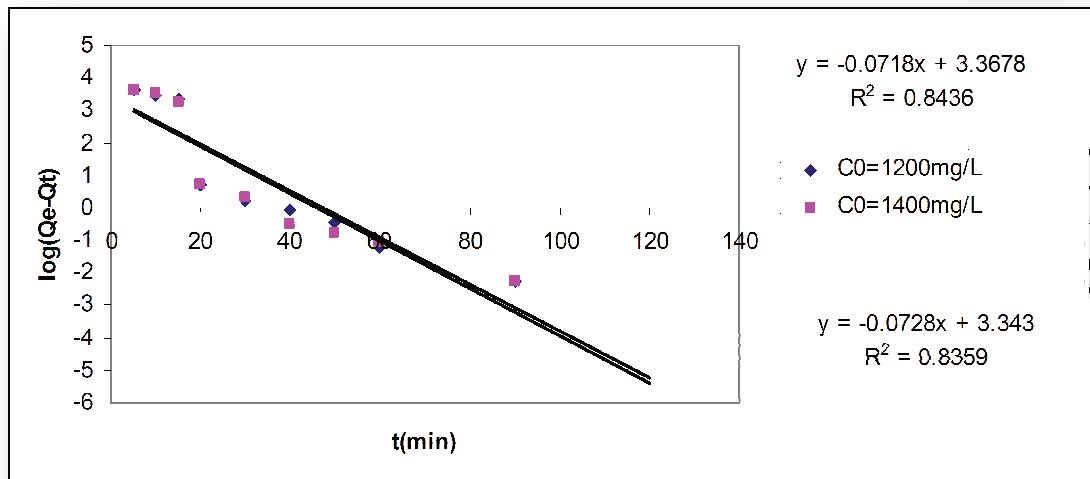


Figure 85: Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich.

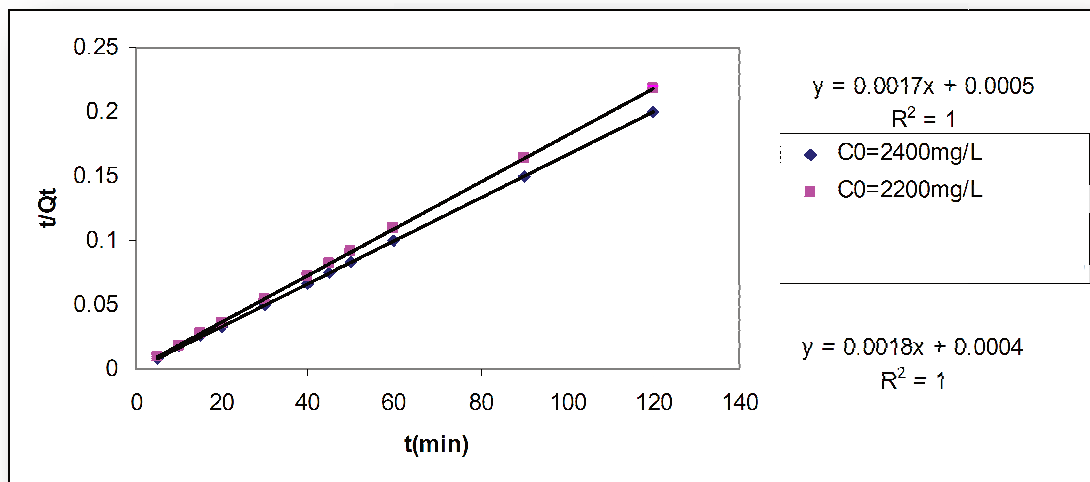


Figure 86: Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination de la Safranine par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé.

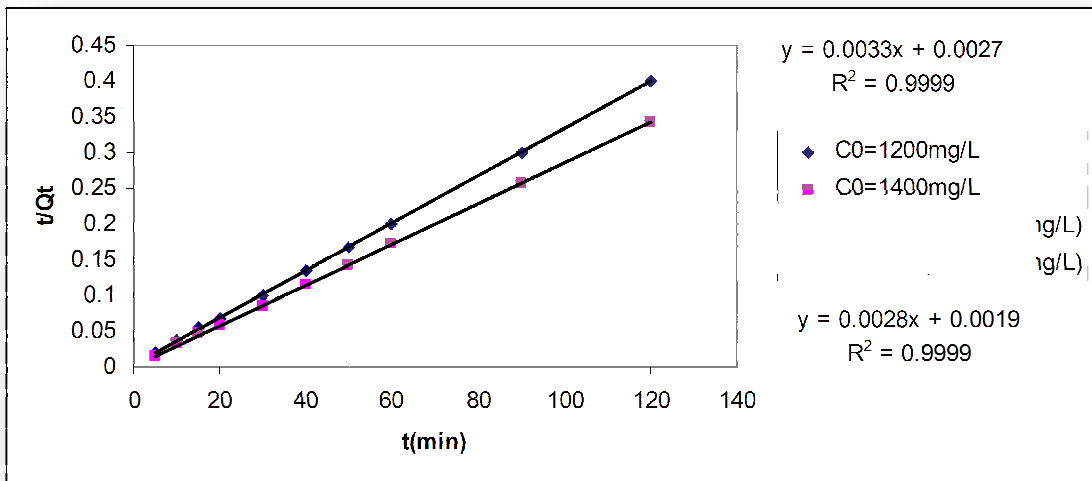


Figure 87: Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich.

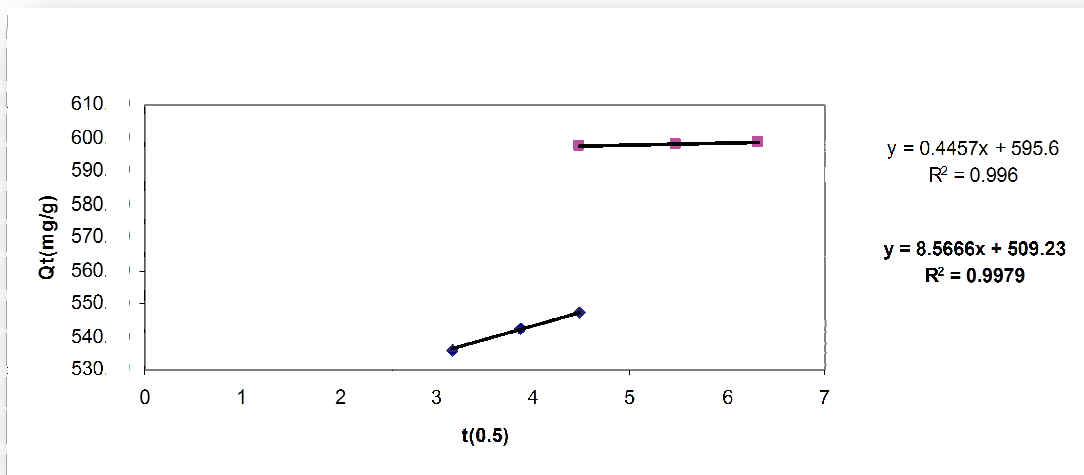


Figure 88: Courbe de cinétique de la diffusion intra-particulaire pour l'élimination de la Safranine par le charbon actif issu des noyaux d'abricot activé.

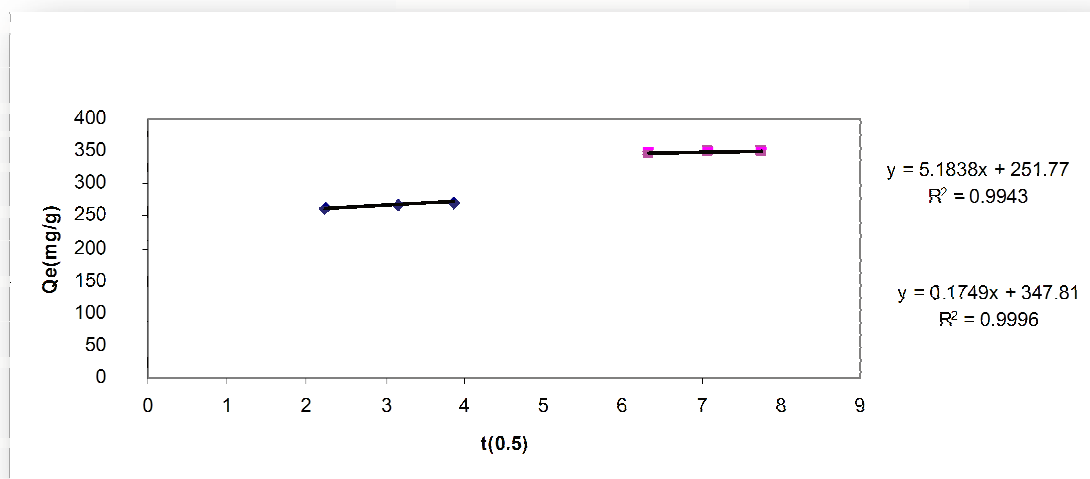


Figure 89: Courbe de cinétique de la diffusion intra-particulaire pour l'élimination de la Safranine par le charbon actif d'Aldrich.

Tableau 51 : Résultats de cinétique d'adsorption de la Safranine par les deux charbons étudiés.

Système		Aldrich		Activation par H ₃ PO ₄	
Co (mg/L)		1200	1400	2200	2400
q _{exp} (mg/g)		300	350	599	550
qe (calc) (mg/g)		29	28	18.91	19.07
Pseudo 1 ^{ier} ordre	K ₁	0.165	0.167	0.17	0.14
	R ²	0.8436	0.8359	0.968	0.747
Pseudo 2 ^{ième} ordre	qe (calc) (mg/g)	303	357	556	588
	K ₂ (g/mg.min)	0.004	0.004	0.008	0.006
	R ²	0.999	0.999	1	1
	K _{init} (mg/g.min ^{1/2})	5.1838	0.1749	8.5666	0.4457
Diffusion intra-particulaire	C	251.7	347.81	509.23	595.6
	R ²	0.9943	0.9996	0.9979	0.996

Le tracé de t/qt en fonction de t donne une bonne droite avec un coefficient de régression $R^2 = 1$, confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique de la Safranine pour tous les systèmes étudiés.

Les résultats de la cinétique d'adsorption de la Safranine rapportés dans des travaux récents pour d'autres systèmes montrent que le pseudo-deuxième ordre représente conformément les données expérimentales dans beaucoup de cas [126,127, 128,129].

Les valeurs de q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux, contrairement à celles obtenues par l'équation du pseudo premier ordre. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [130,131].

L'équation de diffusion intra-particulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations de la Safranine. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite.

V.7. 3. Etude de l'adsorption du Vert de Malachite et la Safranine dans le mélange binaire

L'élimination de la couleur à partir des eaux usées provenant des différentes industries est un sujet d'actualité et de discussion dans le monde, la couleur est utilisée dans l'industrie du textile, céramique, plastique et cosmétique sans oublier l'agroalimentaire. Environ 15% des colorants produits sont rejetés avec les eaux usées c'est-à-dire dans l'environnement. Pour simuler ces rejets nous avons mélangé deux colorants qui sont le Vert de Malachite et la Safranine pour obtenir une solution de rejet artificiel complexe.

V.7.3.1. Etude spectrophotométrique UV/Visible du mélange binaire

La spectrophotométrie d'ordre zéro et la spectrophotométrie de la première dérivée ont été employées pour l'analyse des colorants restant dans la solution simple (à un seul soluté) et le mélange binaire, respectivement.

***L'analyse du Vert de Malachite et de la Safranine dans les solutions renfermant un seul soluté**

Les spectres d'absorption des solutions du Vert de Malachite et de la Safranine dans les solutions à soluté unique ont été enregistrés entre 300 et 700 nm.

*L'analyse simultanée du Vert de Malachite et de la Safranine dans le mélange binaire

Une solution du mélange de concentration 10mg/L en chaque colorant a été analysée par spectrophotométrie UV/Visible, dans un domaine de longueur d'onde compris entre 300 et 700 nm pour observer si la composition du mélange n'influe pas sur la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant.

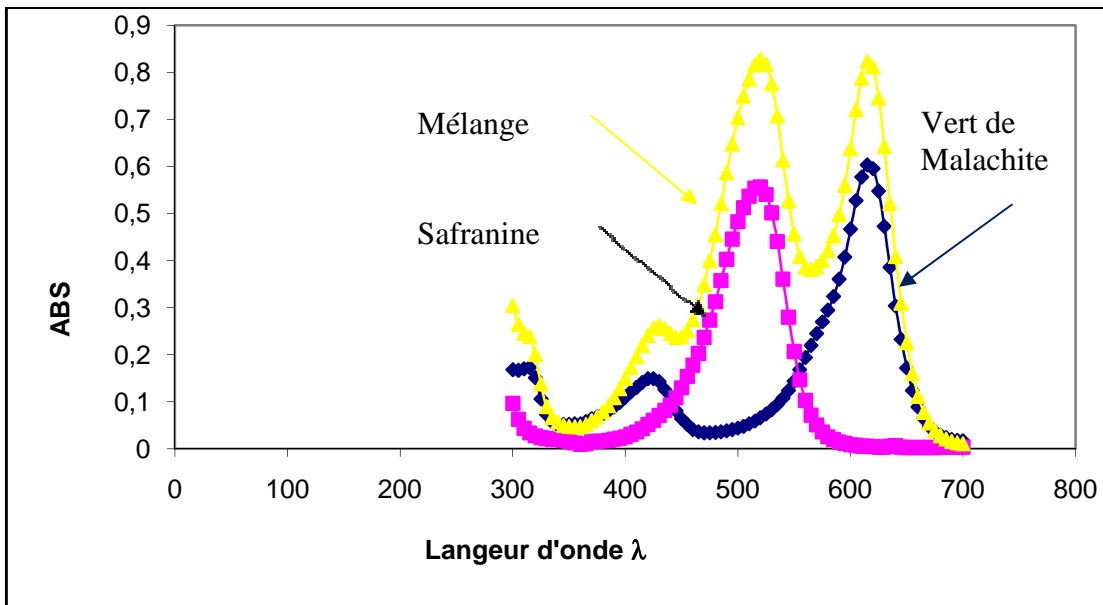


Figure 90: spectre d'absorption du Vert de Malachite et de la Safranine en solution simple et binaire (C initiale= 10mg/L).

D'après la figure 90, on peut déduire que :

- ✓ longueurs d'onde maximales (λ_{\max}) d'absorption du Vert de Malachite et de la Safranine dans la solution simple ont été déterminées à 615 et 520 nm respectivement et les courbes d'étalonnages ont été établies au λ_{\max} pour chaque colorant.
- ✓ les spectres d'absorption du Vert de Malachite et de la Safranine dans le mélange binaire, montrent un recouvrement. Les maximums des absorbances des colorants du Vert de Malachite et de la Safranine dans leur solution simple ont été obtenus à 615 et 520 nm, respectivement

Le recouvrement des spectres des deux colorants montre l'interférence entre le spectre du premier colorant et le spectre du deuxième colorant par conséquent leur concentration ne peut pas être déterminée par une mesure directe de leur absorbance dans le mélange

Pour résoudre ce problème, la méthode spectrophotométrique de la première dérivée est utilisée pour l'analyse simultanée des colorants dans le mélange binaire.

La méthode de la première dérivée sert à déterminer la longueur d'onde où l'influence de l'autre colorant est minimale.

Le tableau 52 montre les résultats par la méthode de la première dérivée du Vert de Malachite et de la Safranine dans les solutions simples et binaires avec leurs longueurs d'onde



La mémoire disponible est insuffisante pour imprimer ce document.

Essayez une ou plusieurs des opérations suivantes, puis recommencez :

Choisissez le format d'impression Optimiser pour portabilité.

Assurez-vous que la valeur de l'option Mémoire PostScript disponible indiquée sur la page Paramètres est suffisante.

Réduisez le nombre de polices utilisées dans le document.

Imprimez-le en plusieurs fois.