

Faculté Des Sciences Exactes Et De L'Informatique

Département de Chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie

Option : Chimie Appliquée

THEME

*Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène)
Sur un charbon actif en poudre*

Présenté par :

- *Meguerache Khadoudja*
- *Zenati Imen*

Devant le jury:

<i>Pr Belouatek Aissa</i>	<i>Président</i>
<i>Pr Kadi Abdelkader</i>	<i>Examineur</i>
<i>Dr Benadjemia Mohamed</i>	<i>Encadrant</i>
<i>Pr Benderdouche Nouredine</i>	<i>Co-encadrant</i>

Année Universitaire : 2018-2019



Remerciements

*Avant tout, nous remercions notre grand Dieu **ALLAH** le tout puissant qui nous a donné l'envie et la force pour mener à terminer ce travail.*

Tout d'abord nos respectueux remerciements à tous les membres de jury qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail.

*Nous remercions sincèrement le professeur **Nouredine BENDERDOUCHE** et lui adressons nos sincères remerciements. Qui ne nous a pas épargné de fournir son expérience à chaque étape que nous passons.*

*Nos remerciements s'adressent également à **M. Belhakem A., Mme Belayachi H. et Mme Bourahla S.** pour leurs aides et leurs conseils. Nous remercions également l'ensemble de personnel du laboratoire pédagogique et laboratoire de recherche **SEA2M** de la faculté Des Sciences Exactes Et De L'Informatique pour leurs accueils chaleureux et leurs aides.*

Sans oublier tous nos Enseignants

Et à toute la promotion M2 Chimie Appliquée 2019

On Vous remercie tous pour cette incroyable année

Et Un grand merci à tous ce qui nous a aidés de près ou de loin.

❧ *Dédicace* ❧

✍ *Je dédie ce travail à :*

La mémoire de mon père

Ma très chère mère

Mon frère et ma sœur

Ma petite nièce adorée Sirine

Tous ceux qui me sont chers

Khadoudja M.

❧ *Dédicace* ❧

Je remercie tout d'abord le bon Dieu tout puissant qui ma donné la force et le courage pour terminer ce travail.

✍ *Je dédie ce modeste travail à:*

Mes chers parents que je remercie énormément pour leurs sacrifices, leur soutien et leurs encouragements durant toutes ces années ; Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation. .

*À ma très chère sœur adorable et son **Mari**, merci de toujours être à mes côtés et de me donner des conseils utiles. Je vous souhaite tout le bonheur du monde.*

Que Dieu vous garde pour moi.

A toute ma famille

A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom

Imane Z.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
-----------------------	----

Partie Théorique

CHAPITRE I : Phénomène d'Adsorption

I-1.Introduction	03
I-2. Généralités sur l'Adsorption	03
I-2-3.Applications d'Adsorption	04
I - 2.4. Types d'adsorption	04
I -2.4.1. Physisorption	05
I -2.4.1. Chimisorption	05
I -2.5.Physisorption par opposition à chimisorption	06
I-2.6. Description du mécanisme d'adsorption	07
I – 2.7.Principaux facteurs influençant sur l'adsorption	07
I-2.7.1-Facteurs caractérisant l'adsorbant	08
I-2.7.2.Facteurs caractérisant l'adsorbat	09
I-2.7.3.Facteurs liés à la physico-chimie de la solution	09
I-2.7.4.Autres facteurs	09
I-2.8.Cinétique d'adsorption	10
I-2.8.1.Modèle du pseudo-premier ordre	11
I-2.8.2.Modèle du pseudo-second ordre	12
I-2.9.Isothermes d'adsorption	13
I-2.9.1.Expressions mathématiques de quelques isothermes	15
I-2.9.1.1.Modèle de Langmuir	15
I-2.9.1.2.Modèle de Freundlich	16

SOMMAIRE

I-2.9.1.3.Modèle de BET (Brunauer, Emmett, Teller)	17
I -3. Généralités sur les adsorbants	19
I-3.5.Surface spécifique des adsorbants	20
I-3.6.Types d'adsorbants utilisables	22

CHAPITRE II : Généralités sur Charbon Actif

II-1.Introduction	23
II-2. Généralités sur les charbons actifs	23
II -2.2. Matériaux constitutifs	23
II-2.3.Propriétés	24
II-2.4.Formes du charbon actif	25
II-2.4.1.Charbon actif en poudre (CAP)	26
II-2.4.2.Charbon actif en grain (CAG)	27
II-2.4.3.Charbon actif extrudé	27
II-2.5.Fabrication du Charbon Actif	28
II-2.6.Principales applications du Charbon Actif	29
II -2.7.Régénération du charbon actif	30

CHAPITRE III : Les colorants

III-1.Introduction	31
III-2.Généralités sur les colorants	31
III -2.1.Définition des colorants	31
III-2.2.Classification des colorants	31
III.2.2.1.Classification technologique ou (appellation usuelle)	32

SOMMAIRE

III.2.2.2.Classification chimique	32
III.2.2.3.Classification tinctoriale	32
III.2.2.4.Classification technique	33
III.2.3.Nature des colorants	33
III.2.4.Utilisation des colorants	34
III.2.5.Aspect toxicologique	34
III.2.6.Procédés de traitements des colorants	36

Partie Expérimentale

CHAPITRE IV : Matériels et Méthodes

IV.1.Introduction	37
IV-2.Charbon actif utilisé	37
IV.2.4.Propriétés physiques du charbon actif utilisé	38
IV-2.5.Caractérisation du charbon actif utilisé	39
IV-3.Colorant utilisé (Bleu de Méthylène)	42
IV-3.2. Analyse par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire UV-Visible	43
a- Principe de fonctionnement	43
b- Balayage	46
c- La courbe d'étalonnage	47
IV.3.3. Description des essais d'adsorption	48
IV-3.4.Etude de la cinétique d'adsorption	50
IV.3.5.Etude des isothermes d'adsorption	51
IV-4.Conclusion	52

SOMMAIRE

CHAPITRE V : Résultats et Discussions

V-1.Introduction	53
V-2. Détermination de la dose optimale de Bleu de Méthylène sur le charbon actif	53
V-3. Etude de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre	55
V-3.1.Modèles de la cinétique d'adsorption	57
V-4.Etude des Isothermes d'adsorptions de Bleu de méthylène sur charbon actif en poudre	65
Conclusion Générale	74

Liste des Figures

Figures	Pages
Partie Théorique	
CHAPITRE I : Phénomène d'Adsorption	
Figure I-2.2. Illustration de phénomène d'Adsorption	03
Figure I-2.6. Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide	07
Figure I.2.9. Classification des isothermes	13
Figure I-2.9.1.1. Modèle d'Adsorption de Langmuir	16
Figure I-2.9.1.2. Modèle d'Adsorption multicouches	17
Figure I-2.9.1.3. Représentation graphique de l'isotherme de BET	18
Figure I-3.5. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.	21
CHAPITRE II : Généralités sur Charbon Actif	
Figure II-2.3. Structure des pores du Charbon Actif.	24
Figure II-2.4. Multi formes du CA.	26
Figure II-2.4.1. Charbon actif en poudre	26
Figure II.2.4.2. Charbon actif en Grain	27
Figure II.2.4.3. Charbon actif en extrude	28
Partie Expérimentale	
CHAPITRE IV : Matériels et Méthodes	
Figure IV.1 .Charbon actif utilisé	37
Figure IV.2 . Préparation de la solution d'Iode	40

Liste des Figures

Figure IV.3.La structure moléculaire de bleu de méthylène	42
Figure IV.4.Les solutions préparées à partir de la solution mère de Bleu de Méthylène 1g/L	43
Figure IV.5.Spectrophotomètre OPTIZEN ‘MECASYS’	45
Figure IV.6.Cellules de quartz standard(Cuves)	45
Figure IV.7.Courbe d'absorption de bleu de méthylène dans l'UV et le visible sur une longueur d'onde de 200 à 700 nm	46
Figure IV.8. Courbe d'étalonnage de la solution de BM	48
Figure IV.9. Agitation de la solution Bleu de Méthylène+ Charbon Actif	49
Figure IV.10.La Centrifugeuse	49
Figure IV.11. Les prélèvements effectués au cours du temps	51

CHAPITRE V : Résultats et Discussions

Figure V-1.L'abattement du bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre	55
Figure V-2.Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps de différentes concentrations sur charbon actif en poudre	57
Figure V-3.Pseudo premier ordre (forme linéaire)	60
Figure V-4.Pseudo deuxième ordre type 01	60
Figure V-5.Pseudo deuxième ordre type 02	61
Figure V-6.Pseudo deuxième ordre type 03	61
Figure V-7.Pseudo deuxième ordre type 04	62
Figure V-8.Pseudo premier ordre (forme non linéaire)	63
Figure V-9.Pseudo deuxième ordre (forme non linéaire)	64
Figure V.10.Isotherme de Langmuir type 01	67

Liste des Figures

Figure V.11.Isotherme de Langmuir type 02	68
Figure V.12.Isotherme de Langmuir type 03	68
Figure V.13.Isotherme de Langmuir type 04	69
Figure V.14.Isotherme de Freundlich (forme linéaire)	69
Figure V.15.Isotherme de Langmuir (forme non-linéaire)	70
Figure V.16.Application du modèle non linéaire de l'isotherme de Freundlich à l'adsorption du Bleu de méthylène	71

Liste des Tableaux

Tableau	Pages
----------------	--------------

Partie Théorique

CHAPITRE I : Phénomène d'Adsorption

Tableau I-2.5. Physisorption vs. chimisorption	06
Tableau I.2.8. Modèles du pseudo-premier ordre et second ordre	10
Tableau I.2.9. Modèles d'Isotherme et ses formes Linéaires	15
Tableau I.3.4. Répartition des pores d'un adsorbant	20

CHAPITRE II : Généralités sur Charbon Actif

Tableau II.2.3. Classification de porosité	24
--------------------------------------------	-----------

CHAPITRE III : Les colorants

Tableau III-2.6 .Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile	36
--------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

Partie Expérimentale

CHAPITRE IV : Matériels et Méthodes

Tableau IV.1. Valeurs des absorbances de différentes concentrations des solutions préparées de Bleu de Méthylène	47
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

CHAPITRE V : Résultats et Discussions

Tableau V-1. Détermination de la dose optimale du charbon actif en poudre	54
---------------------------------------------------------------------------	-----------

Liste des Tableaux

Tableau V-2 .Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps de différentes concentrations sur charbon actif en poudre	56
Tableau V.3. Modèles du pseudo-premier ordre et second ordre	58
Tableau V.4.Valeurs calculées des capacités d'adsorption (Q_t) à partir de différentes concentrations du Bleu de méthylène en fonction du temps sur charbon actif en poudre	58
Tableau V.5. Résultats obtenus de l'étude de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre	59
Le tableau V.6 résulte la comparaison entre la forme linéaire et la forme non-linéaire à partir des résultats obtenus de la cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène sur charbon actif en poudre	64
Tableau V.7.Modèles d'Isotherme et ses formes Linéaires.	65
Tableau V.8 .Valeurs calculées des capacités d'adsorption (Q_t) et de la concentration d'équilibre en fonction de différentes concentrations du Bleu de méthylène sur charbon actif en poudre	66
Tableau V.9 .Résultats obtenus de l'étude des isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif	66
Le tableau V.10 résulte la comparaison entre la forme linéaire et la forme non-linéaire à partir des résultats obtenus de l'isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène sur charbon actif en poudre.	72

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques [1].

Les colorant sont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement.

Ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [2].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants.

Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation.

Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. [3].

Dans cette optique, l'utilisation du charbon actif en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût relativement accessible et son abondance [4].

INTRODUCTION GENERALE

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène sur charbon actif en poudre.

Notre étude expérimentale portera sur des solutions synthétiques de composé organique (Bleu de Méthylène), dissous dans l'eau distillée.

L'influence de divers paramètres réactionnels sera prise en compte (masse d'adsorbant, temps de réaction,...). Les essais devront aboutir à des études cinétiques et à des isothermes d'adsorption conduisant aux valeurs des capacités d'adsorption du charbon actif.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

PHENOMENE D'ADSORPTION

I – 1 .Introduction

L'adsorption est l'adhésion ou la concentration de substances dissoutes ou dispersées à la surface d'un corps, c'est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux de nature différente. Ainsi, le charbon de bois, agité dans une solution de fuchsine, attire et retient la matière colorante sur la surface de ses pores. L'adsorption est utilisée dans le raffinage du pétrole pour améliorer la couleur des huiles, en extraire le composant indésirable et en améliorer la stabilité [5].

I-2.Généralités sur l'adsorption

I-2.1.Définition de l'adsorption

L'adsorption est l'accumulation (concentration), à la surface d'un solide (ou d'un liquide) soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, de molécules ou de particules colloïdales provenant de la phase vapeur (ou liquide) et qui modifient les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant. L'espèce adsorbée est *l'adsorbat* et la surface adsorbante est l'adsorbant [6].

I- 2 .2. Principe d'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbants) de fixer sur leur surface certains gaz ou liquides (adsorbats).

Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible [7].

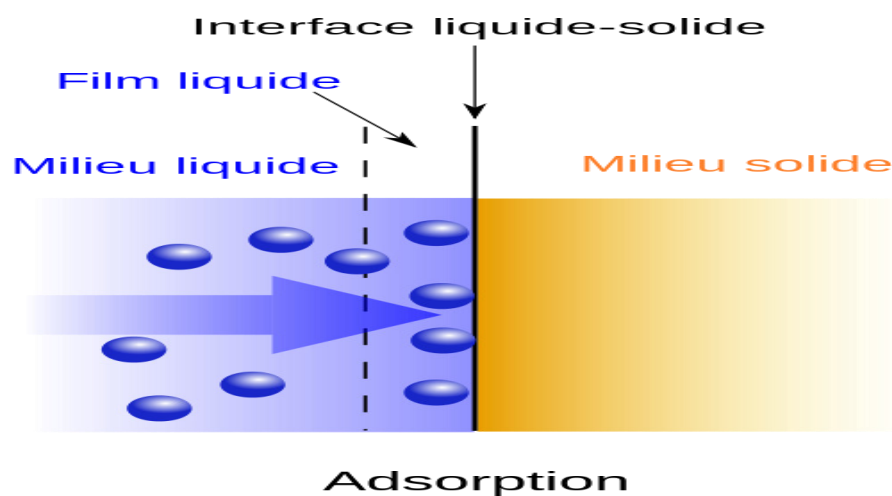


Figure I-2.2. Illustration du phénomène d'adsorption[7]

I-2-3.Applications de L'adsorption

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 [08], 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) [09].

I -2.4. Types d'adsorption

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption gaz-solide s'effectue à pression et température constantes, il lui correspond en général une diminution d'enthalpie : elle s'accompagne d'un certain dégagement de chaleur (l'énergie d'adsorption). La valeur variable de cette énergie a amené à distinguer deux formes différentes d'adsorption [10].

I -2.4.1. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces *de van der Waals* [11].

Ce type d'adsorption se caractérise par :

-La rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, la concentration et la pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide. Si, parfois, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps plus ou moins long, on admet que cela vient du fait que l'adsorption superficielle est accompagnée d'autres phénomènes : dissolution du gaz dans les solides et condensation capillaire dans les pores et les capillaires du solide. On 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 [12].

I -2.4.2. Chimisorption

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison 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 [13].

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 durant 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 que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats (propriété utilisée par la catalyse hétérogène).

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique[14].

I -2.5.Physisorption par opposition à chimisorption

Le tableau I-2.5 regroupe quelques caractéristiques de ces deux types d'adsorption

Tableau I-2.5.Physisorption vs. chimisorption [15].

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	Elevée
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-2.6. Description du mécanisme d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus de diffusion, en particulier, 4 phases peuvent être distinguées :

- 1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- 2/- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe) ;
- 3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
- 4/- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [16].

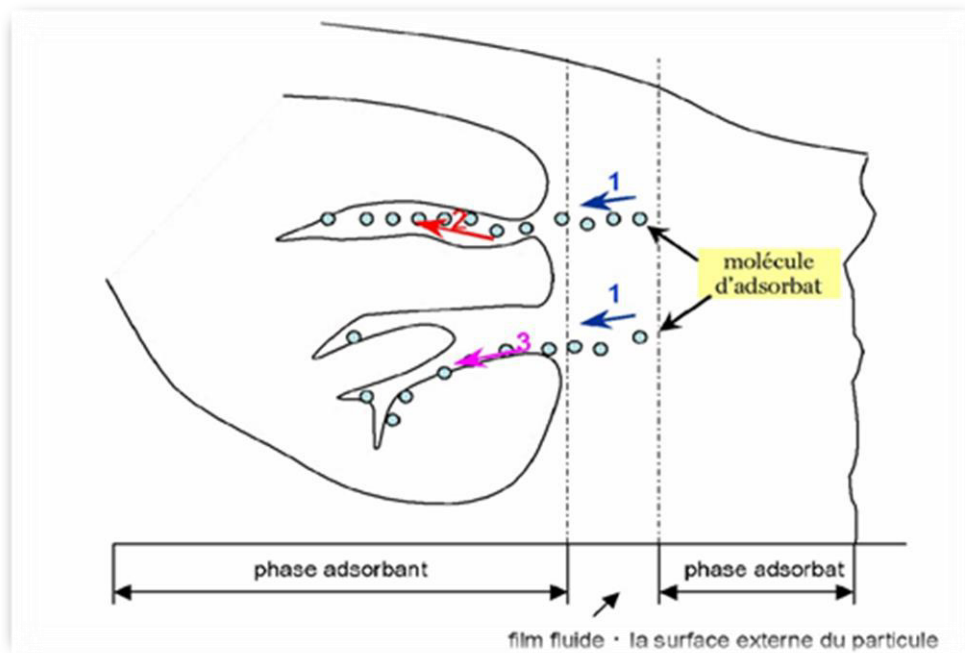


Figure I-2.6. Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide
1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface [17]

I – 2.7. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du

solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs [18].

I-2.7.1-Facteurs caractérisant l'adsorbant

- **La surface spécifique**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse [19]. Elle est exprimée en (m^2/g) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [20].

- **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [21].

- **La porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [22].

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats augmente avec la masse moléculaire de l'adsorbat [23].

I-2.7.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

- Règle de *Lune Delius* : « moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée »
- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel est plus polaire.
- De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé [24].

I-2.7.3. Facteurs liés à la physicochimie de la solution

- **Le pH** : Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [25].
- **La température** : L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [26].

I-2.7.4. Autres facteurs

- **La durée du contact**

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court [27].

- **La concentration des substances à adsorber**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [28].

I-2.8.Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu. Il a été montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [29].

Le tableau ci-dessous représente les modèles non linéaires et linéarisés de la cinétique d'adsorption.

Tableau I.2.8.Modèles du pseudo-premier ordre et second ordre [30].

Type	Forme Non-Linéaire	Forme Linéaire	Traçage
Pseudo first-order	$q = q_e(1 - \exp^{-K_1t})$	$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{K_1t}{2.303}$	$\log(q_e - q)$ vs. t
Type 1 pseudo second-order		$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	t/q vs. t
Type 2 pseudo second-order	$q = \frac{K_2q_e^2t}{1 + K_2q_e t}$	$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{K_2q_e^2}\right)\frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$1/q$ vs. $1/t$
Type 3 pseudo second-order		$\frac{1}{t} = \frac{K_2q_e^2}{q} - \frac{K_2q_e^2}{q_e}$	$1/t$ vs. $1/q$
Type 4 pseudo second-order		$\frac{q}{t} = K_2q_e^2 - \frac{K_2q_e^2q}{q_e}$	q/t vs. q
Type 5 pseudo second-order		$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + K_2t$	$1/(q_e - q)$ vs. t

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La

littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide [31].

I-2.8.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante:[30]

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{Eq.I.1}$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient:[30]

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad \text{Eq.I.2}$$

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 $\log q_e$.

I-2.8.2. Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre peut être exprimé par l'équation suivante : [30]

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad \text{Eq.I.3}$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad \text{Eq.I.4}$$

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 $k_2 q_{e2}^2$, 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}).

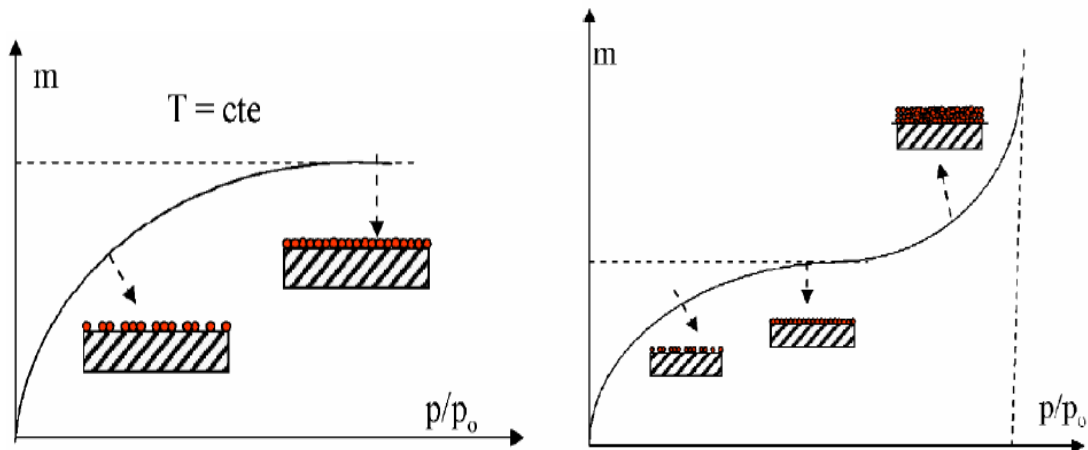
k_2 et q_{e2} sont déduits de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$ [32]

I-2.9. Isothermes 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.

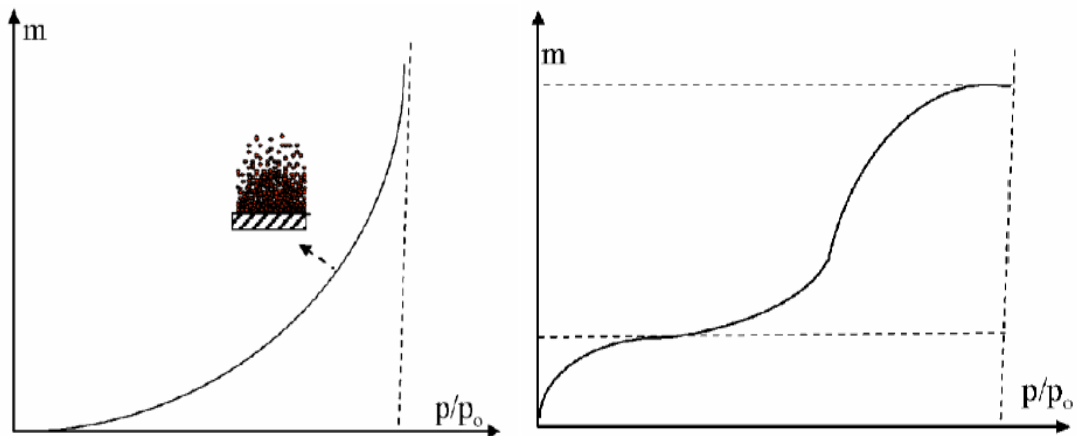
Comme on l'a déjà indiqué, la quantité d'adsorption fixée à une température donnée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une isotherme d'adsorption. La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre [33].

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [34].



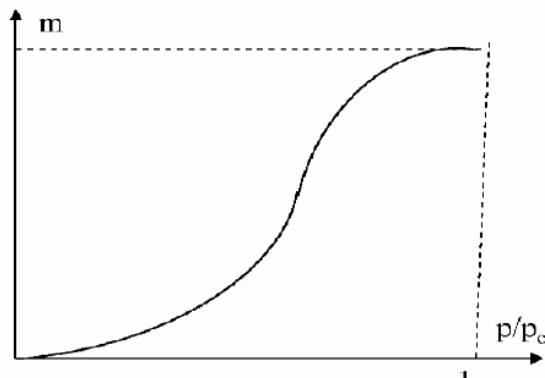
Isotherme I

Isotherme II



Isotherme III

Isotherme VI



Isotherme V

Figure I.2.9. Classification des isothermes [35]

$x = P/P_0$; P : pression à l'équilibre; P_0 : pression de vapeur saturante;
 m : masse de produit adsorbé par unité de matériau sorbant.

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression [36].

- Les isothermes de type II correspondent en général à l'adsorption multicouches sur des surfaces non microporeuses ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouches sur une surface externe).
- Les isothermes de type III Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.
- Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type adsorption forte, mais limitée. Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène [37].
- Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [38].

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de q ou x/m (quantité adsorbée par gramme d'adsorbant) en fonction de la concentration C , m étant la masse de charbon activé utilisée. Les trois isothermes les plus connues sont celles de **Langmuir**, de **Freundlich** et de **Brunauer-Emmett-Teller(BET)** [38].

Le **tableau** ci-dessous regroupe les formes des isothermes d'adsorption.

Tableau I.2.9.Modèles d'Isotherme et ses formes Linéaires. [39].

L'Isotherme		La forme Linéaire	Traçage
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
Langmuir-1		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
Langmuir-2		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e
Langmuir-3	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q_e vs. $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir-4		$\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + b q_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs. q_e
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs. q_e

I-2.9.1.Expressions mathématiques de quelques isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Les équations de Langmuir, Freundlich et BET ont l'avantage d'être simples et souvent appropriées à la modélisation de l'adsorption en milieu aqueux, [40].

I-2.9.1.1.Modèle de Langmuir

Selon ce modèle, la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule [41].

L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées). L'équation modélisant l'adsorption est la suivante : [42]

$$\frac{X}{m} = qe = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Eq.I.5}$$

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.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qm \cdot K_L} + \frac{C_e}{qm} \quad \text{Eq.I.6}$$

La représentation graphique de $C_{eq} / (x/m)$ en fonction de C_{eq} est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/k_L b$, (avec $b = qm$) et de coefficient angulaire $1/b$ [43].

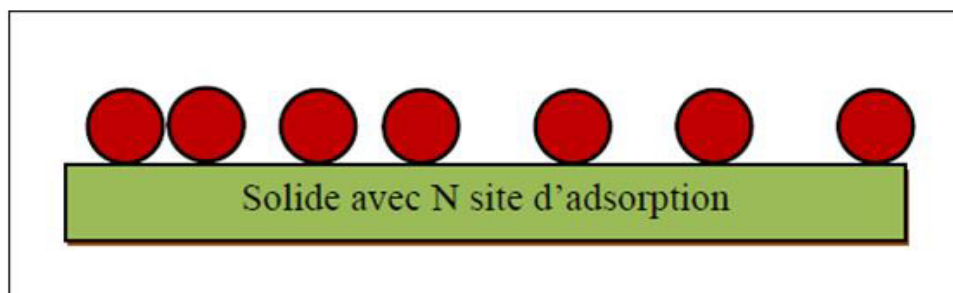


Figure I-2.9.1.1. Modèle d'adsorption de Langmuir [44]

I-2.9.1.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également

exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique[45]. L'indice n reflète aussi l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant.

Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = k_f C_{eq}^{1/n} \quad \text{Eq.I.7}$$

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en coordonnées logarithmiques selon :[46]

$$\ln(x/m) = \ln K_F + n \ln C_e \quad \text{Eq.I.8}$$

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 $\log(k_f)$. [45]

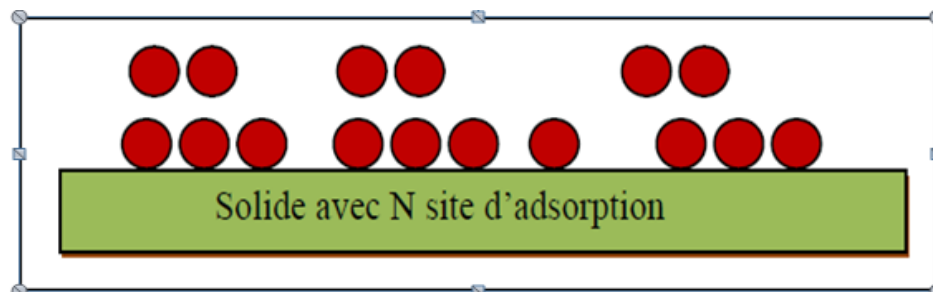


Figure I-2.9.1.2. Modèle d'Adsorption multicouches. [46]

I-2.9.1.3. Modèle de BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration (C_s) de saturation [47].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{q_m K_B \frac{c}{c_0}}{1 - \frac{c}{c_0} + K_B \frac{c}{c_0}}$$

Eq.9

Eq.I.8

Avec :

C : Concentration au temps t (mg /l).

C₀: Concentration initiale (mg/l).

q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg /g).

K_B : Constante de BET. [48].

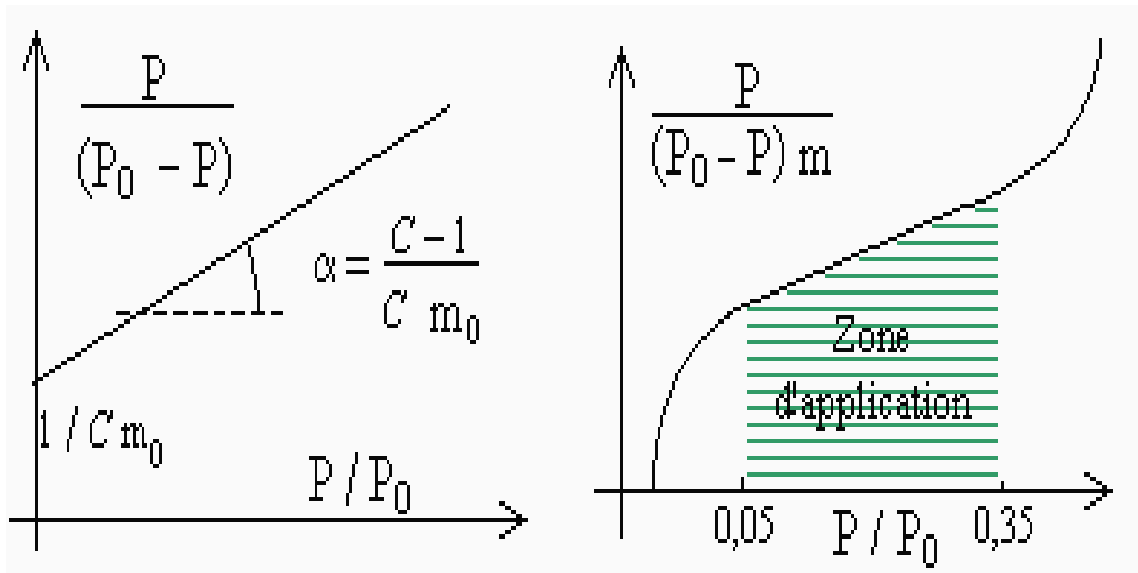


Figure I-2.9.1.3.Représentation graphique de l'isotherme de BET [48]

I -3.Généralités sur les adsorbants

I-3.1.Adsorbants

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 minérale soit organique. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [49].

I-3.2.Critères de choix d'adsorbant

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration ;
- Sélectivité élevée ;
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- Prix peu élevé [50].

I-3.3.Structure poreuse et surface spécifique

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, les alumines activées les argiles. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [51].

I-3.4.Micropores, mésopores et macropores

La classification des pores proposée par le tableau et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm;
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm;
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50nm[52].

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un solide: ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption [53].

(Tableau I-3.4). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau I.3.4. Répartition des pores d'un adsorbant [53]

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

I-3.5.Surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en m².g⁻¹) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [54].

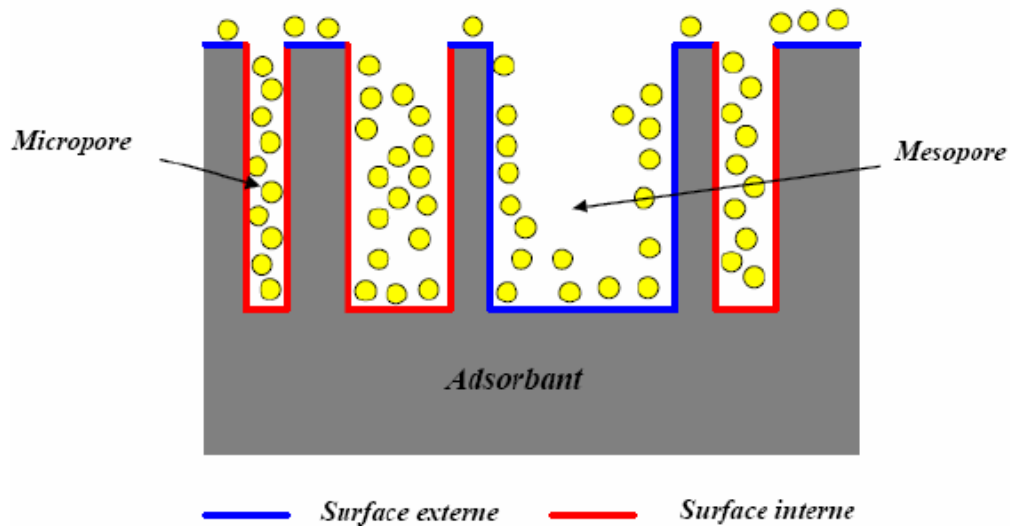


Figure I-3.5. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [54]

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ environ. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe [55]. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore. Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T. [17]. Rappelons que cette méthode permet d'obtenir la surface spécifique, le volume microporeux et le volume mésoporeux d'un solide par adsorption physique d'azote [56].

I-3.6.Types d'adsorbants utilisables

- Aluminat de calcium
- Craie pulvérulente
- Noir animal
- Cendres volantes
- Oxydes métalliques :
- Ilménite
- Rutile
- Bauxite
- Oxyde de zirconium
- Dioxyde de manganèse
- Phosphate de calcium
- Silice : diatomées
- Silicates :
- Kaolinite
- Bentonite
- Zéolite
- Attapulгите
- Résines macroporeuses

Ces corps peuvent être activés par calcination ou traitement chimique [57].

Les hydroxydes de fer et d'aluminium ont aussi des propriétés adsorbantes.

Dans le cas de l'élimination des micropolluants organiques de l'eau, on utilise surtout le charbon actif et parfois les résines macroporeuses [58].

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LE CHARBON

ACTIF

II-1. INTRODUCTION

Le charbon actif est connu pour le traitement de l'eau depuis 2000 ans. Il a été commercialisé au début du XXème siècle pour la décoloration du sucre principalement. Dès 1930, il est utilisé dans le traitement de l'eau pour supprimer l'odeur et le goût. A cette époque, il n'était disponible que sous forme de charbon actif en poudre. Le charbon actif en grain a vu le jour durant la première guerre mondiale : il était utilisé dans les masques à gaz [59]. Par la suite, l'utilisation du charbon actif s'est répandue ; il est actuellement principalement utilisé pour : [60]

- Le traitement de l'eau ;
- La purification de l'air ;
- La pharmacie ;
- L'exploitation minière.

II-2. Généralités sur les charbons actifs

II -2.1. Définition

Les charbons actifs sont des produits carbonés poreux, constitués principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de petites quantités de soufre et d'azote. Ils se présentent sous forme d'une poudre noire plus ou moins fine et inodore. Le conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C.) les définit comme suit : « *Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux issus des procédés industriels peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces internes, ils sont par conséquent, appelés adsorbants* » [61].

II -2.2. Matériaux constitutifs

Le charbon actif peut être produit à partir de nombreux matériaux contenant du carbone. Le plus souvent, on utilise la houille, le bois, la noix de coco, ou la lignite pour des raisons économiques. On distingue le charbon actif végétal et le charbon actif minéral en fonction du matériau d'origine [62].

II-2.3. Propriétés

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif et de déterminer ses conditions d'utilisation. Ils sont détaillés ci-dessous [63].

- **La porosité**

Elle représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le tableau II.2.3.

Tableau II.2.3. Classification de porosité [64].

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume massique (ml/g)
Micropores	< 2	600 – 1500	0.2 – 0.6
Mésopores	2 – 50	20 – 70	0.02 – 0.1
Macropores	> 50	0.5 – 2	0.2 – 0.8

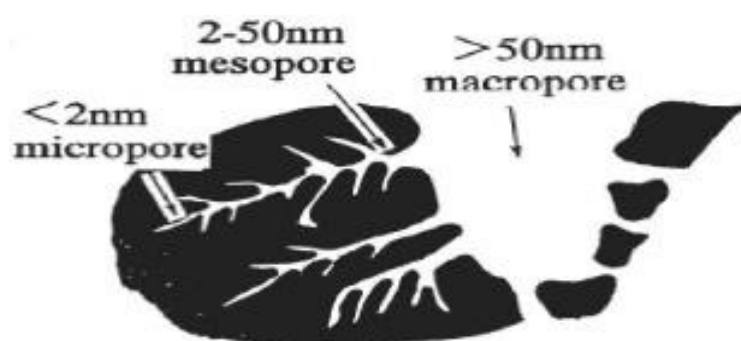


Figure II-2.3. Structure des pores du Charbon Actif[63]

Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1 cm³g⁻¹ (50 à 70% en volume) [63].

- **La surface spécifique (aire massique)**

Elle correspond à la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 m²g⁻¹. Ce sont essentiellement les micropores et mésopores qui créent de la surface. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface [65].

- **La taille des grains**

Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit [61].

- **La dureté**

Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage [66].

- **La densité**

Plus le charbon est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant de son prix. La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0.20 et 0.55 g/cm³. L'expérience montre que quand la densité est supérieure à 0.35 g/cm³, le lit du charbon actif fonctionne mieux. (RICHARD Y., 1970s) [66].

- **Indice d'iode**

La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores. Plus il est grand, meilleur est le niveau d'activation et donc meilleure sera la capacité d'adsorption [67].

- **La teneur en cendres** Elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10%. (RICHARD Y., 1970s) [67].

II-2.4. Formes du charbon actif

Le charbon actif est principalement disponible sous trois formes différentes : en poudre, en grain ou en extrudé [60].



Figure II-2.4. Multi formes du CA [60]

II-2.4.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [68].



Figure II-2.4.1. Charbon actif en poudre [68]

II-2.4.2.Charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [68].



Figure II.2.4.2. Charbon actif en Grain [68]

II-2.4.3.Charbon actif extrudé

Il existe un troisième type de CA appelé charbon actif extrudé ; Il est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [69].



Figure II.2.4.3. Charbon actif en extrudé [69]

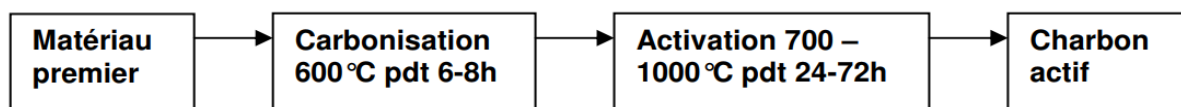
II-2.5.Fabrication du Charbon Actif

En fonction de la nature du matériau constitutif, de la forme physique du produit désiré et des caractéristiques souhaitées, deux procédés sont appliqués pour la fabrication de charbon actif [70].

- **Procédé physique** : Ce procédé est scindé en deux étapes distinctes. Le matériau premier est d'abord carbonisé à une température d'environ 600 °C pendant 6 à 8 h. Il est ensuite activé par oxydation ménagée à haute température (700 à 1000 °C). Au cours de cette seconde étape, il est mis en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72 h. Le carbone est consommé par la réaction : [71]

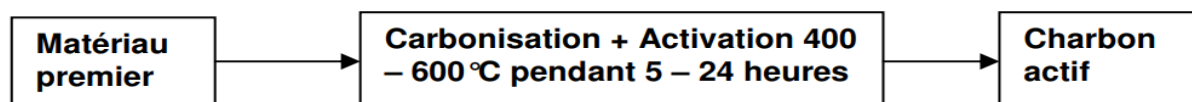


Le procédé est décrit sur le schéma ci-dessous :



Le procédé physique se caractérise par un faible rendement global [71].

- **Procédé chimique** : La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600 °C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc. Précisons que ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires. Ces agents interviennent comme catalyseurs d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Le procédé est décrit sur le schéma ci-dessous : [71]



La fabrication selon ces deux procédés s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement [71].

Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisat sont:

- La vitesse du chauffage du four;
- La température finale de pyrolyse;
- Le temps de résidence dans le four;
- La nature du matériau de départ [70].

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [70].

II-2.6. Principales applications du charbon actif

Le charbon actif peut être utilisé pour plusieurs raisons et de plusieurs manières.

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traitement biologique, pour l'élimination des

colorants.

- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...) [72].

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement tels que la biodégradation [73].

II -2.7.Régénération du charbon actif

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne

Pas en faire un déchet ultime, il apparait donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. Il existe un certain nombre de techniques de régénération du CA : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique [74].

CHAPITRE III

LES COLORANTS

III-1. INTRODUCTION

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est telle que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués [75].

L'industrie du textile est grande consommatrice d'eau pour les phases de teinture des tissus. Les eaux de rinçage sont chargées en colorants. Ces effluents de colorant sont fortement stables et récalcitrants à la biodégradation [76]. Un certain nombre de colorants est reconnu dangereux pour la santé publique tels que le Rouge de Nylosane. L'élimination de la couleur est un problème crucial pour l'environnement.

Ces colorants sont difficiles à dégrader à cause de leurs structures complexes et de leurs propriétés xénobiotiques. La présence de colorants dans l'eau, même à basse concentration, est très visible et indésirable. Elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse [76].

III – 2. Généralités sur les colorants

II – 2.1.Définition des colorants

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps, est un composé organique insaturé et aromatique. Les 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 dérivés des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [77].

III.2.2. 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....) [77].

III.2.2.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée [76].

Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index "

III.2.2.2. Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore [78].

- ✓ Colorants anthraquinoniques
- ✓ Colorants azoïques
- ✓ Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane
- ✓ Colorants indigoïdes
- ✓ Colorants nitrés et nitrosés

II.2.2.3. Classification tinctoriale**III.2.2.3.1. Colorants solubles dans l'eau**

- ✓ Colorants acides ou anioniques
- ✓ Colorants basiques ou cationiques
- ✓ Colorants à complexe métallique
- ✓ Colorants réactifs

III.2.2.3.2. Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont désignés par le terme de colorants plasto solubles. 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].

III.2.2.4. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [80].

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

III.2.3. Nature des colorants

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont 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 [81].

Il existe deux types de colorants :

a- 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 sont 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

b- 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 général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers [80].

III.2.4. 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 [82].

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.

III.2.5. Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

III.2.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs [83] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [84].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) [84]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [85]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [86].

D'autres recherches [86] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme.

Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [87].

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [88]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [89].

III-2.5.2. Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [90].

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [91].
- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de ré aération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [92].

III.2.6. Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques.

Le tableau III-6 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile. Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile) [90].

Tableau III-2.6: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [90].

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

Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) [90].

PARTIE PRATIQUE

CHAPITRE IV

MATERIELS ET METHODES

IV-1.Introduction

Au cours de ce chapitre, nous testerons en premier lieu comme adsorbant le charbon actif en poudre. En second lieu, nous étudierons la rétention du bleu de méthylène sur ce charbon actif. Nous tenterons, en comparant son efficacité, de mettre en évidence l'intérêt que présente cet adsorbant. Pour observer les effets d'un tel traitement sur les capacités d'adsorption de cet adsorbant, nous avons déterminé les paramètres d'adsorption, étudié les cinétiques des réactions et les Isothermes d'adsorption en utilisant comme milieu de dilution l'eau distillée.

IV-2.Charbon actif utilisé

IV-2.1.Définition du charbon actif

C'est un charbon actif en poudre Algérien de la région de TIARET, fabriqué à partir de certains déchets ménagers.

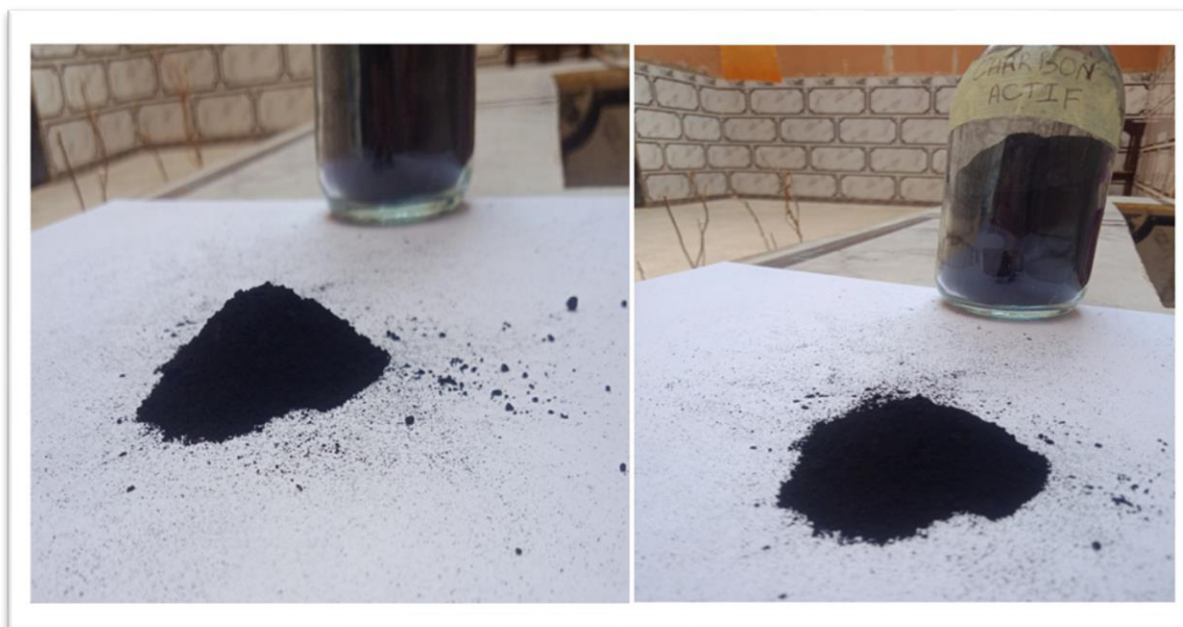


Figure IV.1.Charbon actif utilisé

IV-2.2. Avantages

- Le charbon actif en poudre revient moins cher quant à sa fabrication
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

IV.2.3. Inconvénients

- Le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
- La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg L^{-1}

IV.2.4. Propriétés physiques du charbon actif utilisé

Matériaux utilisés pour la fabrication du charbon activé	déchets ménagers
Forme	poudre
Taille des grains	0.25-3 mm
Friabilité	10-50%
Densité	0,31
Surface spécifique	$6500-950 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
% de cendres	4-12

IV-2.5. Caractérisation du charbon actif utilisé

IV-2.5.1. Indice d'Iode

IV-2.5.1.1. Définition de l'indice d'Iode

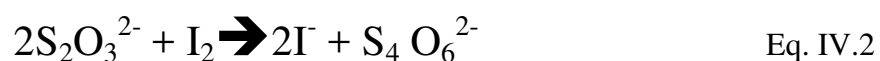
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [93].

IV.2.5.1.2. 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 :



IV.2.5.1.3. Préparation des solutions d'Iode et de thiosulfate de sodium



Figure IV.2. Préparation de la solution d'Iode

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

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

IV.2.5.1.4. Détermination de l'indice d'iode

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

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

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 ml de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes,

laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 ml de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 ml du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 ml du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, titrer avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 ml d'amidon et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = \frac{(0,001 \times V')}{2} \quad \text{Eq. IV.3}$$

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

$$D = \left(\frac{0.01}{R} \right)^{0,165} \quad \text{Eq. IV.4}$$

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

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

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs, afin d'évaluer la microporosité de l'adsorbant préparé, nous avons mesuré cet indice.

La valeur de l'indice d'iode du charbon actif étudié, d'après les résultats obtenus, est importante (1002.99mg/g). Cela montre que l'activation chimique appliquée permet d'obtenir un matériau de microporosité bien développée.

IV-3. Colorant utilisé (Bleu de Méthylène)

Les colorants synthétiques sont les colorants les plus utilisés à l'échelle industrielle et rejetés dans la nature, voire les principaux polluants de l'eau.

15 % de ces colorants sont constitués de colorants azotés tels que le bleu de méthylène. En plus, le choix du bleu de méthylène comme contaminant organique est lié à sa structure moléculaire stable [94].

Le bleu de méthylène encore appelé chlorure de méthylthioninium est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est Chlorure de bis- (diméthylamino) -3,7 phenazathionium. Il est un composé aromatique hétérocyclique contenant un cycle thiazine soluble dans l'eau à 50 g/L et plus légèrement dans l'alcool 10 g/L à 20 °C. Sa formule chimique est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ avec une masse molaire de 319,86 g/mol. Sa longueur d'onde est de 665 nm. Son pka est égale à 3,8 [94].

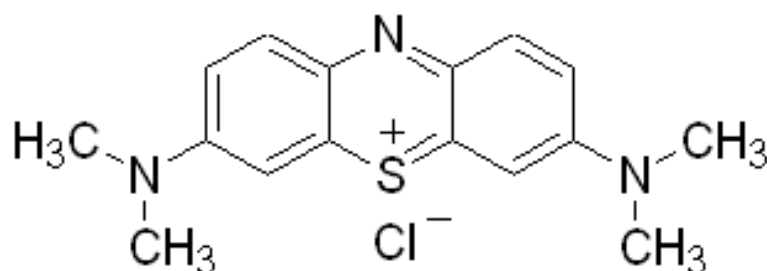


Figure IV.3. Structure moléculaire de bleu de méthylène [94]

IV-3.1. Préparation des solutions du Bleu de méthylène

Dans cette étude, une solution de bleu de méthylène à 1 g/L est préparée à partir de Bleu de méthylène en poudre de marque « **BIOCHEM (Chemopharma)** » (Figure IV.4)

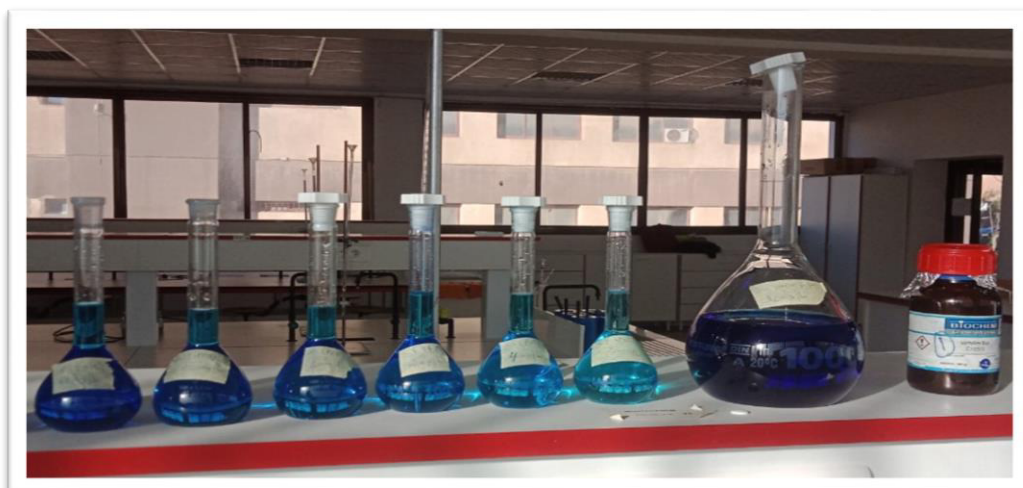


Figure IV.4. Solutions préparées à partir de la solution mère de Bleu de Méthylène 1g/L

Toutes les solutions de concentrations 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 10 mg/L, 12 mg/L sont obtenues par dilution de la solution de 1 g/L à partir de la formule suivante :

$$C_i * V_i = C_f * V_f \quad \text{Eq. IV.6}$$

C_i : Concentration de la solution initiale

C_f : Concentration de la solution finale ;

V_i et V_f représentent respectivement le volume à prélever de la solution initiale et le volume de la solution finale.

IV-3.2. Analyse par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire UV-Visible

a- Principe de fonctionnement

La détermination du spectre du bleu de méthylène dans les domaines de l'ultraviolet et du visible est réalisée à l'aide du spectrophotomètre (OPTIZEN 'MECASYS) (Figure IV.5)

C'est une technique analytique quantitative qui consiste à envoyer un rayonnement d'une longueur d'onde donnée λ sur une cuve contenant la solution de BM à analyser (**Figure IV.6**)

Le faisceau lumineux lors de sa traversée dans la solution sera absorbé par les espèces présentes (ions ou molécules). En effet, l'interaction entre les photons de la source lumineuse et les ions ou les molécules sont responsables de la diminution de l'intensité lumineuse qui caractérise l'absorption lumineuse. Ainsi, l'absorbance obtenue est le rapport entre la lumière incidente et celle de la lumière émise. La loi de Beer-Lambert établit que l'absorbance est proportionnelle à la concentration de la solution, son coefficient d'extinction et la longueur du trajet optique. Elle peut s'exprimer par la formule :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \quad \text{Eq. IV.7}$$

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde (sans unité) ;

ϵ : Coefficient d'extinction molaire du soluté (L/mol/cm),

L : Épaisseur de la cuve (cm)

C : La concentration du soluté (mol/L).

La détermination de la concentration des espèces en solution nécessite le traçage d'une courbe d'étalonnage ou droite d'étalonnage $A = f([C])$



Figure IV.5: Spectrophotomètre OPTIZEN 'MECASYS'



Figure IV.6: Cellules de quartz standard (Cuvettes)

b- Balayage :

Avant d'établir la courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène par Spectrophotométrie ; Un balayage est nécessaire afin de déterminer les longueurs d'Onde maximales d'Adsorption.

➤ Bande spectrale de Bleu de méthylène

Le spectre d'adsorption de BM est réalisé à la longueur d'onde comprise entre 200 et 700 nm.

Pour avoir le maximum de sensibilité et de précision ; il faut se placer à la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est à son maximum.

$$A_{\max} \rightarrow \lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$$

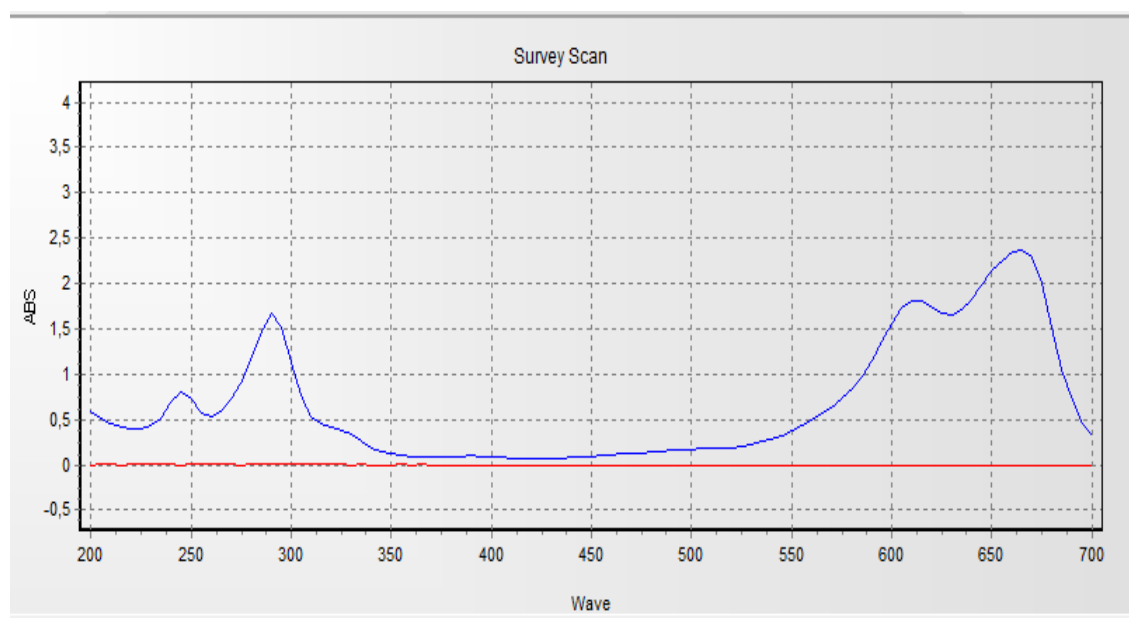


Figure IV.7. Courbe d'absorption de bleu de méthylène dans l'UV et le visible sur une longueur d'onde de 200 à 700 nm

Le spectre de bleu de méthylène montre des pics d'absorption (293, 614 et 665 nm) dans le domaine ultra-violet et le visible. Le bleu de méthylène présente un intense pic d'adsorption dans le domaine du visible à 665 nm et dans l'ultra-violet à 293 nm. Les pics d'absorption 614 et 665 nm sont attribués aux chromophores. Tandis que les noyaux aromatiques sont absorbés dans l'ultra-violet. Cette lecture a été rendu possible grâce au spectrophotomètre « **OPTIZEN 'MECASYS'** ».

c- Courbe d'étalonnage

Une série de solutions standards de BM, de concentration variant de 0 à 12 mg/L ont été préparées à partir de la solution de 20 mg/L. Les échantillons réalisés sont analysés toujours par le spectrophotomètre d'absorption moléculaire UV-Visible, « **OPTIZEN 'MECASYS'** » afin de déterminer leur absorbance. Par la suite, une courbe d'étalonnage est établie à partir des différentes concentrations et absorbances. Grâce à l'équation de la droite $y = ax$

Avec ; a = coefficient ou pente de la droite, x = concentration de BM, et y = absorbance.

Toutes les concentrations de BM résiduel sont obtenues. La détermination de la concentration est effectuée dans le domaine du visible, à longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$. La valeur des absorbances est consignée dans le **tableau IV.1**

La courbe d'étalonnage est représentée à l'aide d'un logiciel.

A partir de la Loi de Beer-Lambert ; On calcule

$$\text{Application numérique : } A = k * C \rightarrow C = \frac{A}{k} = \frac{A}{0.20662} \quad \text{Eq.IV.8}$$

Avec : $k = \epsilon.L$

Tableau IV.1. Les valeurs des absorbances de différentes concentrations des solutions préparées de Bleu de Méthylène

Solution	1	2	3	4	5	6	7
Concentration (mg/l)	0	2	4	6	8	10	12
Absorbance	0	0,533	0,950	1,374	1,693	1,991	2,387

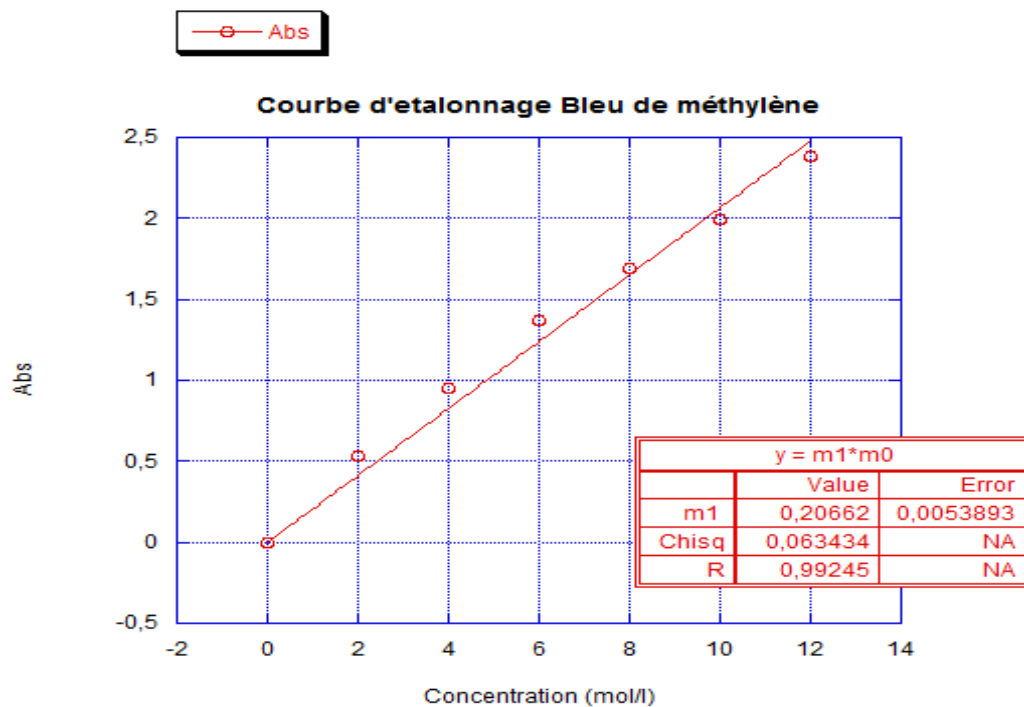


Figure IV.8: Courbe d'étalonnage de la solution de BM

*La courbe d'étalonnage a été déterminée par le tableur(KaleidaGraph) ;

La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisi donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

*Ce travail a été réalisé au niveau de Laboratoire pédagogique de la Faculté des Sciences Exactes et de L'Informatique.

IV.3.3. Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés sur un agitateur de marque « CINTRA MAGNETIC STIRRER ». L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de composés organiques (Bleu de méthylène) d'une quantité de 25 ml, Avec des quantités croissantes de charbon actif dans des béchers de 250 ml. On détermine le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre.

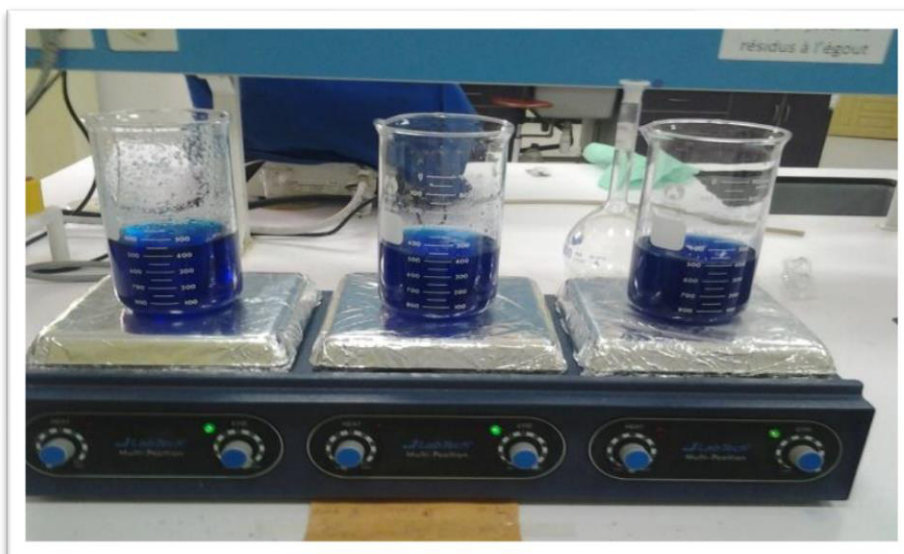


Figure IV.9: Agitation de la solution Bleu de Méthylène+ Charbon Actif

Les concentrations des solutés sont déterminées sur des échantillons centrifugés dans une centrifugeuse de marque «APOGEE Swing-3000», pendant 15 minutes à 2500 tours/minute.



Figure IV.10 : La Centrifugeuse

L'évolution du rendement d'élimination du bleu de méthylène à l'équilibre est suivie par le paramètre :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} * 100 \quad \text{Eq.IV.9}$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du composé organique testé (mg/l).

C_r : Concentration résiduelle du composé organique testé à l'équilibre (mg/l).

IV-3.4.Étude de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption a été étudiée pour déterminer la quantité du colorant adsorbée par une certaine quantité de charbon actif. Ainsi l'adsorption de BM s'est effectuée par la mise en contact dans un erlenmeyer de 0,1 g de charbon actif dans une solution de 25 mL dont les concentrations sont 300 mg/L, 400 mg/L et 500 mg/L. Une plaque d'agitation multipostes « **VELP SIENTIFICA** » homogénéise à l'aide d'un barreau magnétique la solution à 300 tr/mn ; sous agitation dans des différents temps (10 min, 15 min, 20 min, 30min, 40 min 45min, 60min, 90min et 120min).

Les solutions de bleu de méthylène prélevé sont centrifugées à 2500 tours/minute pendant (15) minutes à l'aide d'une centrifugeuse de type « **APOGEE Swing-3000** ».Le surnageant est transféré dans une cuve pour mesurer l'absorbance à l'aide de la spectrophotométrie UV-visible « **OPTIZEN 'MECASYS'** ».

La manipulation s'achève lorsqu'un équilibre est atteint. Celui-ci correspond à une concentration constante du composé organique en solution, soit à l'échelle de l'essai après une durée d'une heure.



Figure IV.11: Les prélèvements effectués au cours du temps

IV.3.5. Etude des isothermes d'adsorption

Tracer une isotherme d'adsorption d'un liquide sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre à une température donnée. Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mises à jour.

L'exploitation des isothermes d'adsorption sont décrites par les lois de Langmuir et Freundlich.

➤ **Isotherme de Langmuir** : $q_e = q_m \frac{K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)}$ Eq.(1)IV.10

Avec :

q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

➤ **Isotherme de Freundlich** : $q_e = K_F \cdot C_e^n$ Eq.(2) IV.11

Avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

IV-4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de passer en revue les principales méthodes analytiques adoptées au cours de notre travail. Les caractéristiques du bleu de méthylène testé ainsi que leur milieu de dilution ont été décrits. De même, nous avons présenté les principales caractéristiques de charbon actif.

Les diverses méthodes de dosage du bleu de méthylène apparaissent également dans ce chapitre. Les différentes étapes des essais d'adsorption sont enfin présentées.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V-1.Introduction

Dans le présent chapitre, nous nous sommes proposées d'examiner le pouvoir de rétention et la cinétique d'adsorption du charbon actif disponible vis -à -vis du Bleu de Méthylène en vue de son élimination.

Nous avons été amenées à évaluer les différents paramètres relatifs aux isothermes de Langmuir et de Freundlich, ceux décrivant les cinétiques de réactions d'adsorption, ainsi que l'influence de la concentration initiale en colorants sur les taux d'abattement de ces derniers.

V-2. Détermination de la dose optimale de Bleu de Méthylène sur le charbon actif

Le pouvoir adsorbant du charbon actif est connu depuis fort longtemps et ses premières applications remontent à l'antiquité. Le rôle principal du charbon actif est bien sûr d'enlever par adsorption les matières organiques de l'eau. Le mode de fixation de ces substances, aux caractéristiques physico- chimiques très différentes, est complexe et met en jeu divers mécanismes dont la compréhension nécessite une bonne connaissance préalable de l'adsorbant (structure chimique, texture, etc...). Du fait de sa structure poreuse, le charbon actif va être capable de séquestrer un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux à traiter.

Dans nos essais, nous avons fixé la concentration initiale du bleu de méthylène à 400 mg/l, et les masses des adsorbants, utilisés sont : 0.025, 0.041, 0.055, 0.072,0.088, 0.100, 0.155, 0.201 g. Le **tableau V-1** et la **figure V-1**montrent les résultats obtenus et la variation du rendement d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de notre adsorbant.

Tableau V-1 : Détermination de la dose optimale du charbon actif en poudre

N° de bécher	Masse de charbon actif en poudre (g)	Concentration massique du charbon actif en poudre (g/L)	Absorbance (A)	Concentration résiduelle Cr (mg/l)	Rendement (%)
0	0	0		400	0
1	0.025	1	0.061	316	21
2	0.041	1.64	0.044	228	43
3	0.055	2.2	0.02	103	75.25
4	0.072	2.88	0.005	26	93.5
5	0.088	3.52	0.003	15	96.25
6	0.100	4	0.001	5.2	98.7
7	0.155	6.2	0.001	5.2	98.7
8	0.201	8.04	0.001	5.2	98.7

Sur la **figure V-1**, le rendement d'élimination du bleu de méthylène augmente en augmentant la dose de charbon actif en poudre, jusqu'à un maximum de 98.7 % qui correspond à une dose de 0.1 g, ensuite il reste constant.

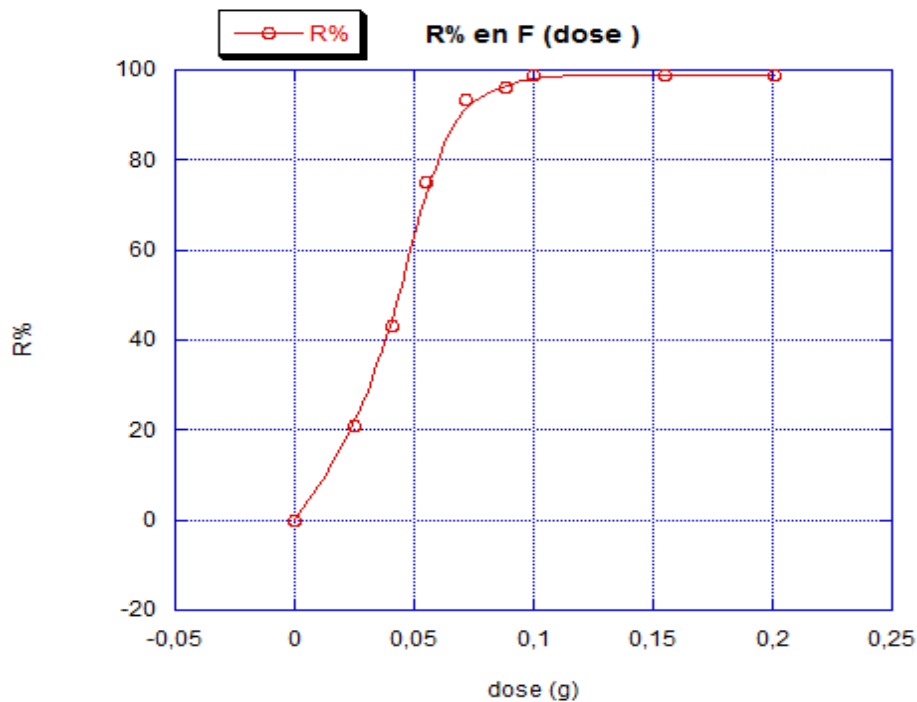


Figure V-1 : L'abattement du bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre

Pour une concentration de 400 mg/l, une dose de charbon actif de 4g/l s'est avérée suffisante pour l'adsorption vu l'horizontalité de la courbe au delà de cette dose.

V-3. Etude de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre

La compréhension du mécanisme cinétique dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Les prélèvements effectués au cours du temps des trois concentrations de l'adsorbant permettent de suivre l'évolution du composé organique (bleu de méthylène) restant en solution. Les résultats sont donnés dans le tableau V.2 et présentés sur la figure (V.2).

Les essais d'adsorption du colorant bleu de méthylène à différentes concentrations initiales sur le charbon ont été menés pendant 60 min.

Tableau V-2 : Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps de différentes concentrations sur charbon actif en poudre

Temps (min)	Rendement(%) de 300mg/l	Rendement(%) de 400mg/l	Rendement(%) de 500mg/l
0	0	0	0
15	29.3	54.67	62.1
30	53.3	73	78.5
45	73	83.25	85
60	93	97.42	96.6
90	93	97.42	96.6
120	93	97.42	96.6

Les courbes sont constituées de deux parties :

1ère partie : Il y a une augmentation rapide du rendement d'élimination du bleu de méthylène durant 20 minutes. Cela signifie qu'il y a une fixation de ce composé organique à la surface de l'adsorbant et correspondant au transfert de masse externe qui est rapide.

2ème partie : On observe qu'il y a une augmentation lente du rendement d'élimination du bleu de méthylène jusqu'au temps d'équilibre qui est d'une heure. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

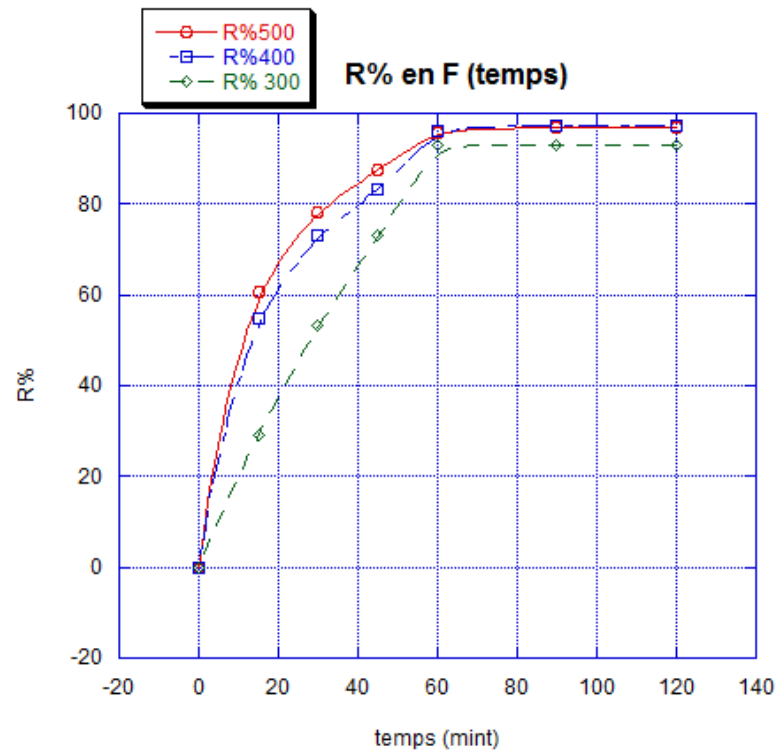


Figure V-2 : Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps de différentes concentrations sur charbon actif en poudre.

V-3.1. Modèles de la cinétique d'adsorption

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus. Deux modèles simplifiés de cinétique ont été utilisés pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption, le modèle du pseudo premier ordre et le modèle du pseudo deuxième ordre (comme déjà indiqué dans le chapitre I).

Le tableau suivant regroupe les modèles linéaires et non linéaires de la cinétique d'adsorption [30].

Tableau V.3. Modèles du pseudo-premier ordre et second ordre.

Type	Forme Non-Linéaire	Forme Linéaire	Traçage
Pseudo first-order	$q = q_e(1 - \exp^{-K_1t})$	$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{K_1t}{2.303}$	$\log(q_e - q)$ vs. t
Type 1 pseudo second-order		$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	t/q vs. t
Type 2 pseudo second-order	$q = \frac{K_2q_e^2t}{1 + K_2q_e t}$	$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{K_2q_e^2}\right)\frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$1/q$ vs. $1/t$
Type 3 pseudo second-order		$\frac{1}{t} = \frac{K_2q_e^2}{q} - \frac{K_2q_e^2}{q_e}$	$1/t$ vs. $1/q$
Type 4 pseudo second-order		$\frac{q}{t} = K_2q_e^2 - \frac{K_2q_e^2q}{q_e}$	q/t vs. q
Type 5 pseudo second-order		$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + K_2t$	$1/(q_e - q)$ vs. t

A partir du **tableau V.4** et les courbes des **figures (V.3 jusqu'à V.9)** on calcule les constantes de vitesse k_1 et k_2 .

Tableau V.4 : Valeurs calculées des capacités d'adsorption (Q_t) à partir de différentes concentrations du Bleu de méthylène en fonction du temps sur charbon actif en poudre

Temps (min)	Ct (mg/l)	Qt (mg/g)
10	165	58.75
15	140	65.00
20	114	71.50
30	93.2	76.70
40	77	80.75
45	57	85.75
50	41.4	89.65
60	31.1	92.225
90	17	95.60

A partir de la Loi de Beer-Lambert ; On calcule

Application numérique : $A=k * C \rightarrow C=\frac{A}{k} = \frac{A}{0.20662}$ Eq.V.1

Les résultats des calculs sont rassemblés dans le **tableau (V.5)**

Tableau V.5 : Résultats obtenus de l'étude de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre

Pseudo Premier ordre (forme linéaire)		
R ²	Qe(mg/g)	K ₁
0.94575	6.5	0.05
Pseudo premier ordre (forme non linéaire)		
R ²	Qe(mg/g)	K ₁
0.97437	89.33	2.3755
Pseudo deuxième ordre(forme linéaire)		
• Type 01		
R ²	Qe(mg/g)	K ₁
0.99778	100.1	0.0015
• Type 02		
R ²	Qe(mg/g)	K ₁
0.92174	134.14	0.0005
• Type 03		
R ²	Qe(mg/g)	K ₁
0.97306	124.94	0.0002
• Type 04		
R ²	Qe(mg/g)	K ₁
0.10713	90.20	0.001
Pseudo deuxième ordre (forme non linéaire)		
R ²	Qe(mg/g)	K ₁
0.9928	102.73	2.3363

- La forme linéaire

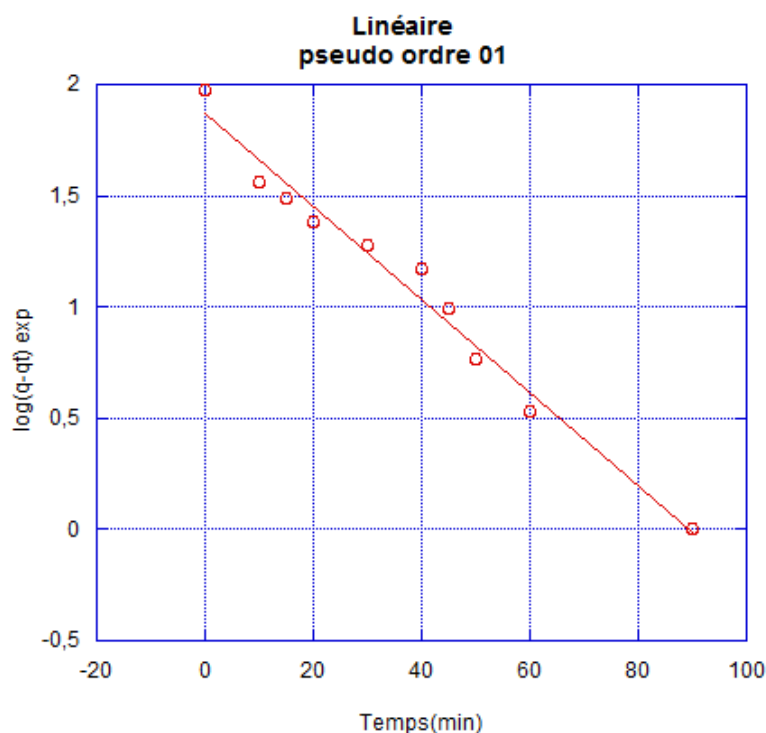


Figure V-3 : Pseudo premier ordre (forme linéaire)

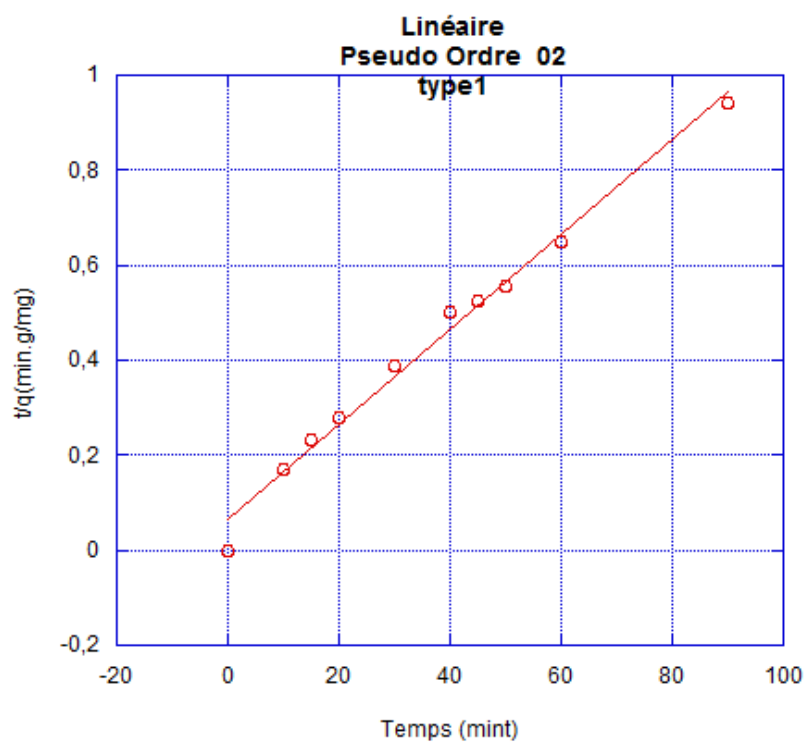


Figure V-4 : Pseudo deuxième ordre type 01

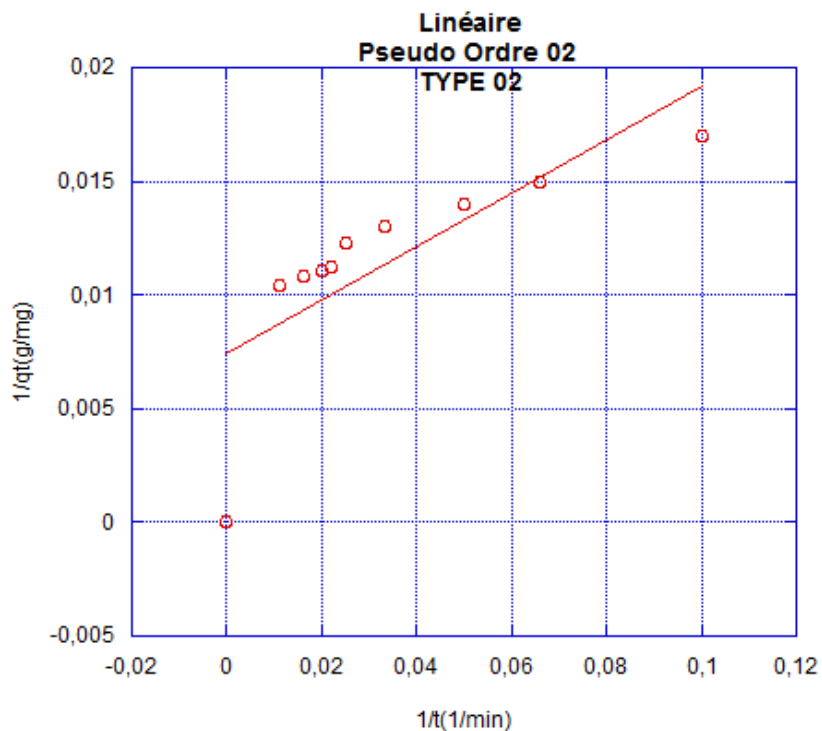


Figure V-5 : Pseudo deuxième ordre type 02

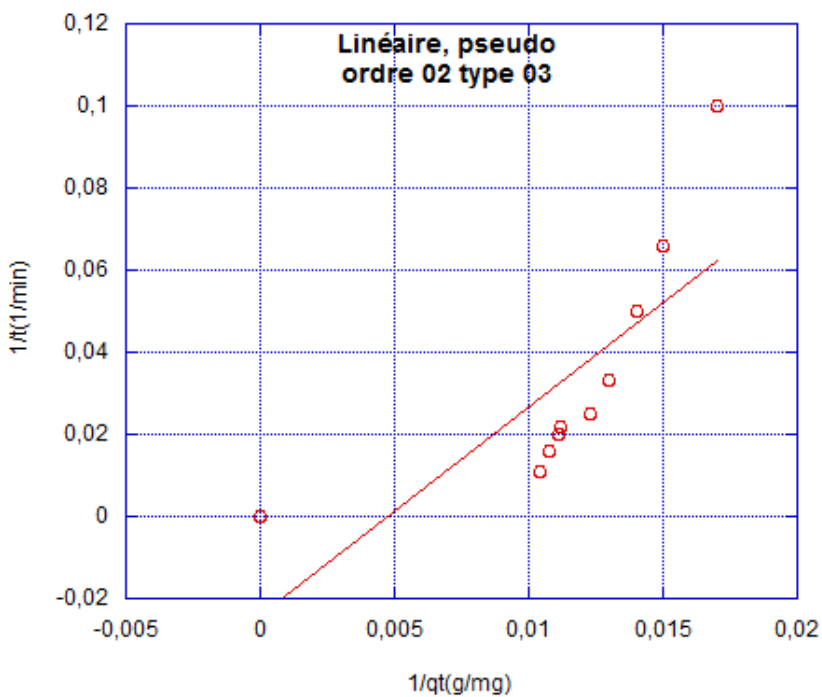


Figure V-6 : Pseudo deuxième ordre type 03

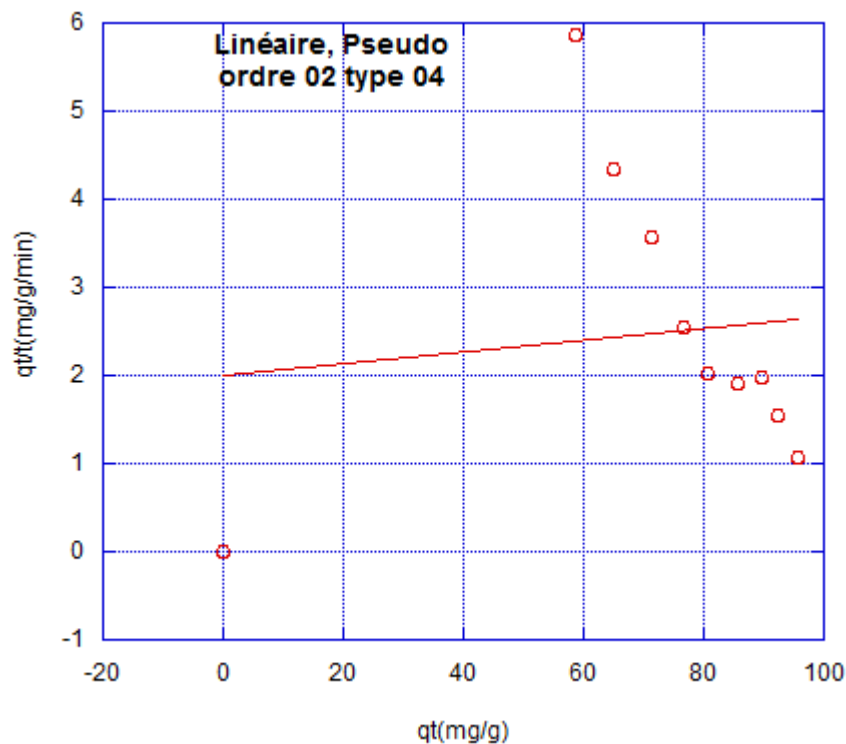


Figure V-7 : Pseudo deuxième ordre type 04

La figure V.4 montre que $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps est non linéaire.

On en déduit que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon et celle purifiée ne peut être décrite par une cinétique du pseudo premier ordre.

Par contre, la représentation linéaire (Figure V.4) de t/q_t en fonction du temps, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo second ordre (tableau V.3), montrent que ce modèle décrit bien la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon.

En effet, on remarque que les coefficients de détermination R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées (q_e calculée) à partir du modèle du pseudo second ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (q_e d'expérience) (tableau V.3).

D'après les valeurs de R^2 ; on remarque que le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène. C'est-à-dire un

ordre partiel égal à 2 par rapport aux sites libres du charbon actif et un ordre partiel égal à 0 par rapport au bleu de méthylène, en négligeant la réaction de désorption.

Cette observation a été confirmée dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif.

- **La forme non-Linéaire**

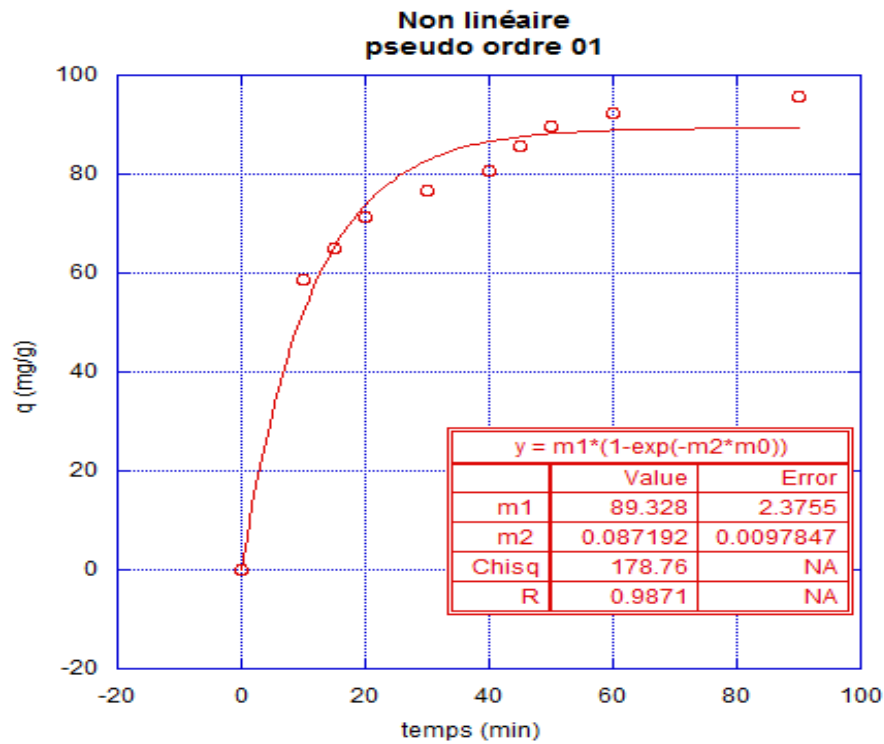


Figure V-8 : Pseudo premier ordre (forme non-linéaire)

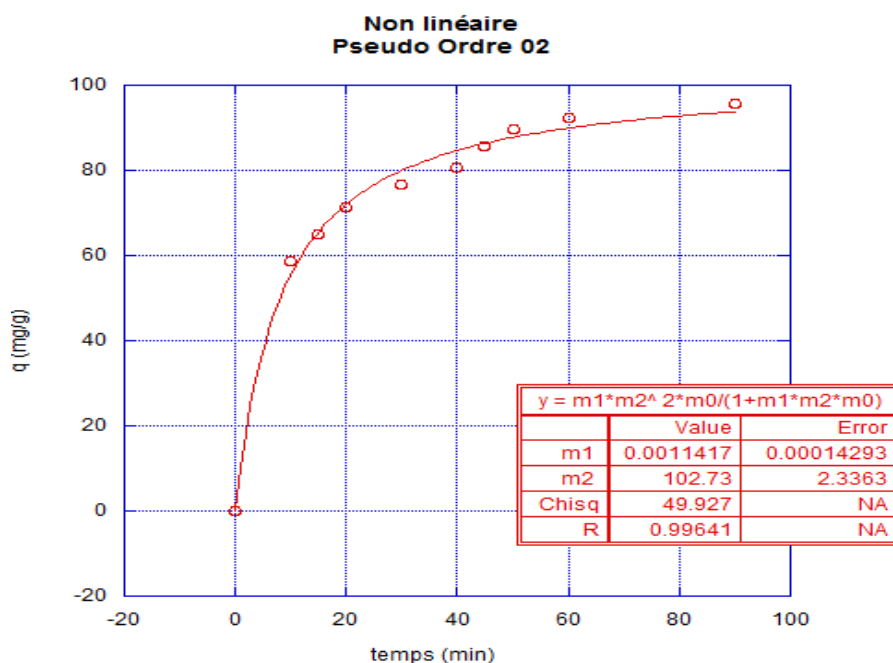


Figure V-9 : Pseudo deuxième ordre (forme non-linéaire)

Le tableau V.6 résulte la comparaison entre la forme linéaire et la forme non-linéaire à partir des résultats obtenus de la cinétique d’adsorption du Bleu de méthylène sur charbon actif en poudre

Qe expérimentale (mg/g) à 60 min	Qe calculée (mg/g)	% d’erreur
Pseudo Premier ordre (forme linéaire)		
92.23	6.5	92.95
Pseudo premier ordre (forme non-linéaire)		
92.225	89.33	3.14
Pseudo deuxième ordre (forme linéaire)		
Type 01		
92.225	100.1	- 8.54
Type 02		
92.225	134.14	- 45.45
Type 03		

92.225	124.94	- 35.47
Type 04		
92.225	90.20	2.20
Pseudo deuxième ordre (forme non-linéaire)		
92.225	102.73	- 11.4

Avec ;

$$\text{Le pourcentage (\%) d'erreur} = \frac{92.225 - Qe(\text{calculée})}{92.225} \times 100$$

V-4. Etude des Isothermes d'adsorption de Bleu de méthylène sur charbon actif en poudre

Nous avons suivi l'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse des adsorbants.

Nous avons pu ainsi tracer les isothermes correspondantes, celles de Freundlich et de Langmuir déjà définies en bibliographie.

Tableau V.7. Modèles d'Isothermes et leurs formes linéaires [39].

L'Isotherme		La forme Linéaire	Traçage
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
Langmuir-1		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
Langmuir-2		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e
Langmuir-3	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q_e vs. $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir-4		$\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + b q_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs. q_e
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs. q_e

Tableau V.8 : Les valeurs calculées des capacités d'adsorption (Q_t) et des concentrations d'équilibre en fonction de différentes concentrations du Bleu de méthylène sur charbon actif en poudre

C (mg/l)	C eq (mg/l)	Qe (mg/g)
250	5.2	61.2
280	10.9	67.275
300	15	71.125
320	18	76.125
350	20.7	82.325
380	26	88.5
400	35	91.25
420	46.6	93.35
450	72.5	94.375
480	98	95.5
500	124	93.75

Tableau V.9 : Résultats obtenus de l'étude des isothermes d'adsorption de Bleu de méthylène sur le charbon actif

Isotherme de Langmuir (forme linéaire)		
• Type 01		
R^2	b(mg/g)	K_L
0.21251	96.9	292.64
• Type 02		
R^2	b(mg/g)	K_L
0.99996	99.43	241
• Type 03		
R^2	b(mg/g)	K_L
0.99998	96.8	280
• Type 04		
R^2	b(mg/g)	K_L
0.99997	99.6	232.2

Isotherme de Langmuir (forme non-linéaire)		
R^2	b(mg/g)	K_1
0.90445	98.938	237.8
Isotherme de Freundlich (forme linéaire)		
R^2	1/n	K_F
0.99969	0.15	140.04
Isotherme de Freundlich (forme non-linéaire)		
R^2	1/n	K_F
0.83653	0.13738	51.982

• La forme Linéaire

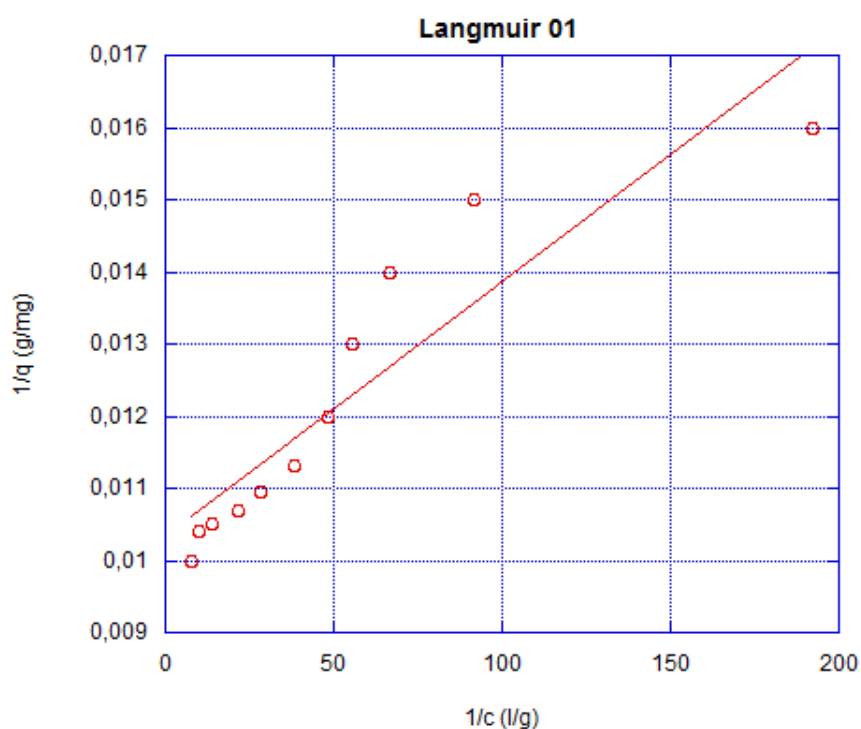


Figure V.10 : Isotherme de Langmuir type 01 (forme linéaire)

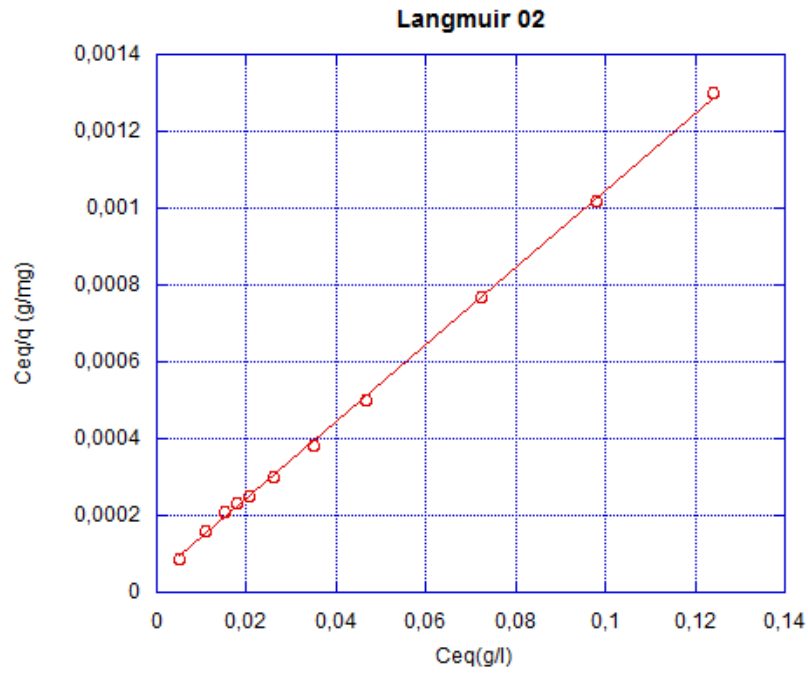


Figure V.11 : Isotherme de Langmuir type 02

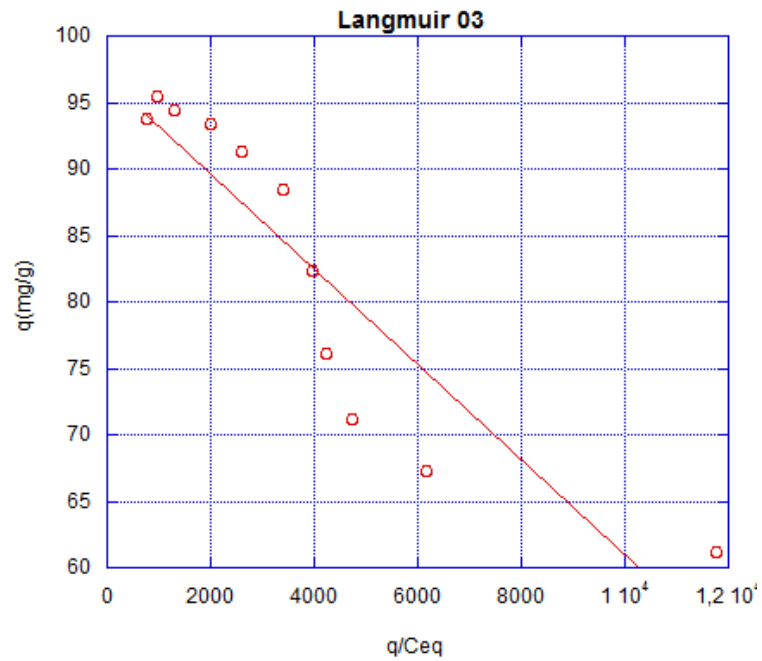


Figure V.12 : Isotherme de Langmuir type 03

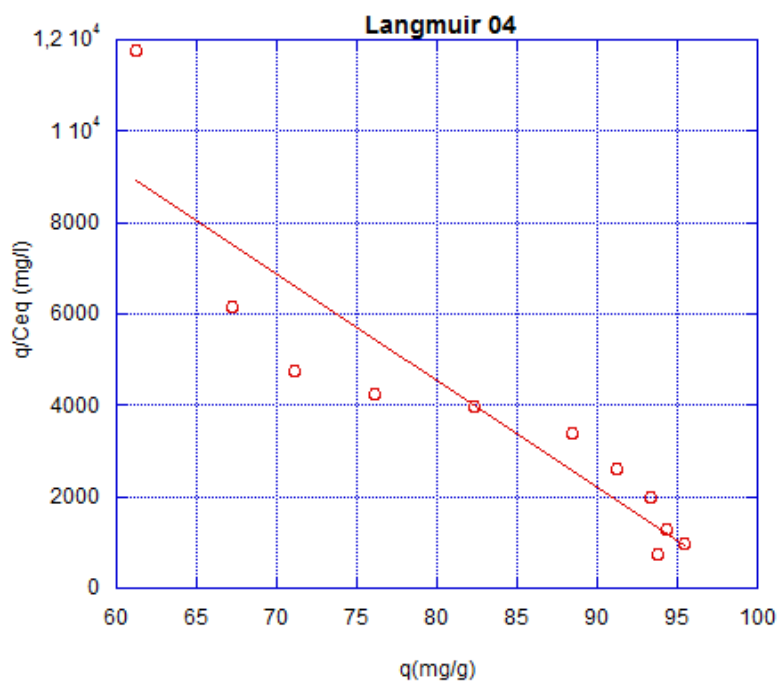


Figure V.13 : Isotherme de Langmuir type 04

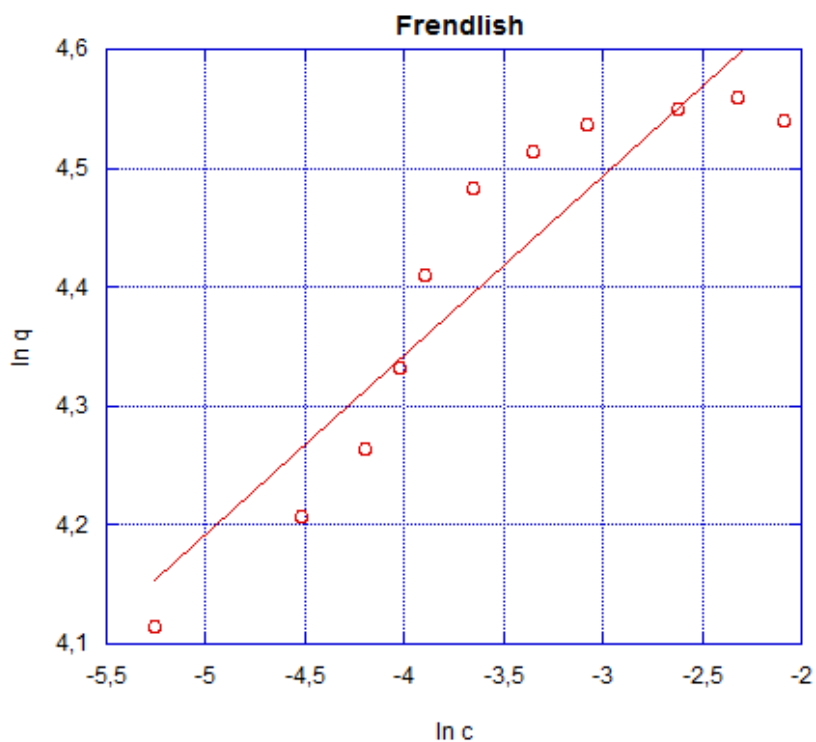


Figure V.14 : Isotherme de Freundlich (forme linéaire)

La représentation graphique de $\ln(q)$ en fonction de $\ln(C_{eq})$ pour le charbon est une droite de coefficient directeur ($1/n$) et d'ordonnée à l'origine $\ln(K)$ (figure V.15)

La valeur de $1/n$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant /adsorbat.

Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable, les valeurs numériques de K et de $1/n$ calculées respectivement à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite pour le charbon, sont présentées sur le tableau V.9

- **La forme non-Linéaire**

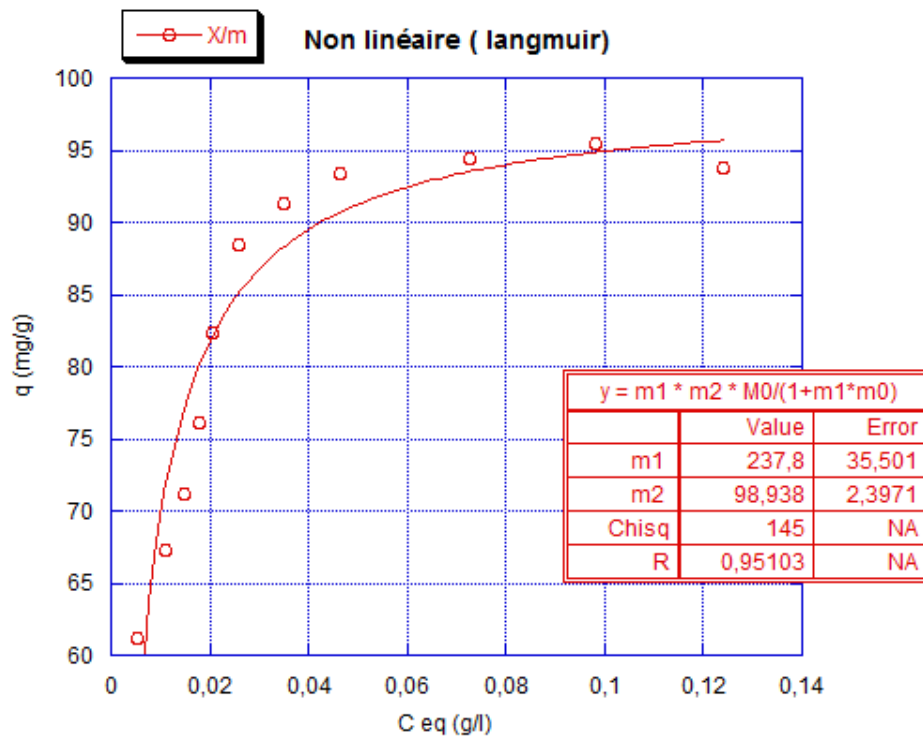


Figure V.15 : Application du modèle non linéaire de l'isotherme de Langmuir à l'adsorption du Bleu de méthylène

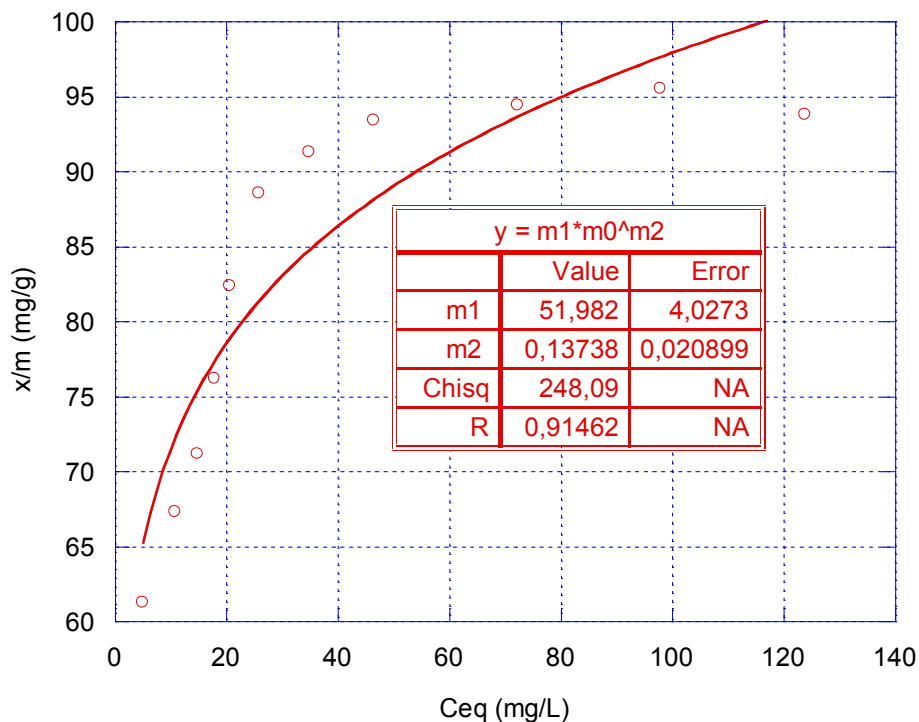


Figure V.16 : Application du modèle non linéaire de l'isotherme de Freundlich à l'adsorption du Bleu de méthylène

*Les courbes et les graphes qui sont indiqués dans ce chapitre ont été déterminés par le tableur Kaleida Graph.

Le tableau V.10 résume la comparaison entre la forme linéaire et la forme non-linéaire à partir des résultats obtenus de l'isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène sur charbon actif en poudre.

Qe expérimentale (mg/g) à 400 mg/l	Qe calculée (mg/g)	% d'erreur
Isotherme de Langmuir (forme linéaire)		
Type 01		
91.321	96.86	- 6.06
Type 02		
91.321	99.43	- 8.87
Type 03		
91.321	96.8	- 6
Type 04		
91.321	99.6	- 9.06
Isotherme de Freundlich (forme linéaire)		
91.321	84.716	7.23
Isotherme de Langmuir (forme non-linéaire)		
91.321	98.938	- 8.34
Isotherme de Freundlich (forme non-linéaire)		
91.321	51.982	43.077

Avec ;

$$\text{Le pourcentage (\%) d'erreur} = \frac{91.321 - Qe(\text{calculée})}{91.321} \times 100$$

La figure V.16 montre que le modèle de Freundlich ne s'adapte pas aux données expérimentales (cercles sur la figure) avec un coefficient de détermination de 0.91 assez bas. Le coefficient $1/n$ est égal à 0,14 est similaire à celui calculé par la méthode linéaire tandis que Kf est différente. L'application des deux modèles de Freundlich (linéaires et non linéaires) aux données expérimentales montre cependant que ce modèle ne décrit pas correctement les résultats expérimentaux. Ces derniers ont tendance à être mieux décrits par le modèle de Langmuir qui prédit une saturation de l'adsorption qui s'arrête après le

recouvrement mono moléculaire complet de la surface de l'adsorbant.

L'application des modèles linéaires et non linéaires des deux modèles étudiés dans ce travail montre qu'il faut être prudent par rapport à la linéarisation et qu'il vaut mieux se fier aux modèles non linéaires dont la méthode de minimisation des erreurs est plus saine.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques.

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement et ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Les procédés utilisant l'adsorption constituent souvent une technique de choix complémentaire à la filière de base.

Par le traitement d'adsorption, les molécules organiques sont éliminées d'une eau sans être modifiées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en traitement des eaux polluées,

L'objectif de cette étude était d'étudier les possibilités d'utiliser les propriétés spécifiques d'adsorption de charbon actif en poudre de la région de TIARET vis-à-vis du colorant (bleu de méthylène).

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le charbon actif en poudre s'est avéré un bon adsorbant pour éliminer les colorants tels que le bleu de méthylène, présentant un rendement d'élimination de l'ordre de 98.70%. Ceci peut être attribuable notamment à sa grande surface spécifique et à sa porosité appréciable.
- ✓ Le suivi des réactions jusqu'au temps d'équilibre, soit d'une heure a montré des cinétiques assez rapides jusqu'à 30 minutes puis un ralentissement des réactions. ce dernier aspect est caractéristique du phénomène de diffusion à travers la porosité du matériau.
- ✓ Les isothermes d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le charbon actif sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. les capacités d'adsorption maximales, déterminées à partir de l'isotherme de Langmuir des quatre types linéarisés sont respectivement de 96.9 , 99.43 , 96.8 , et 99.6. mg•g⁻¹ pour le charbon actif en poudre étudié. Ces valeurs montrent que le charbon présente une bonne capacité d'adsorption du fait qu'il renferme un pourcentage de fraction poreuse importante.

CONCLUSION GENERALE

- ✓ La comparaison des modèles linéaires et non linéaires des isothermes de Freundlich et Langmuir a montré qu'il vaut mieux se fier aux modèles non linéaires dont les méthodes de minimisation sont plus saines.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Batzias F.A. et D.K. Sdiras, (2007). Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208- 1217.
- [2] Ghosh D. et K.G. Bhattacharya (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295- 300.
- [3] Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Tseng (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 18, 525- 531.
- [4] Robinson T., G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam (2001). Remediation of dyes in textile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène. a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255.
- [5] Larousse Dictionnaire encyclopédique Edition 1985, imprimerie JOMBART & LAZARE FERRY.
- [6] Rouli M. et A.A. Vassiliadis (2005). Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44.
- [7] Tan I.A.W, B.H. Hameed et A.L. Ahmad (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 127, 111-119.
- [8] L'adsorption (Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail) Edd.4263 (1^{ère} Edd. 2005) Institut national de recherche et de sécurité.
- [9] Degremont. Memento, Technique de l'eau. Huitième Edition, Degremont, France (1978).
- [10] Degremont. Memento . Technique de l'eau. 7^{ème} Edition Dunod, Paris (France). (1984).
- [11] WIKIPEDIA 2011, Industrie textile, valable sur le site Internet:<http://fr.wikipedia.org>
- [12] K.I. Suzuki, in: Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Eds, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993, 421-434.

Références Bibliographiques

- [13] C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 141 (2001) 47-56
- [14] H. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, S.M. Hassany, Adsorp. Sci. Technol. 12 (1995) 139-149.
- [15] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 168 (2004) 23-30.
- [16] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 141 (1995) 47-56.
- [17] A.M. Peiro, J.A. Ayllon, X. Domenech, Appl. Catal. B: Environ. 30 (2001) 359-373.
- [18] T. Sauer, G. Cesconeto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 149 (2002) 147-154.
- [19] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [20] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [21] L.Zhenwang, L.Zhenluc, L.jranjan. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. 15th world conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome.
- [22] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition 1989 Paris
- [23] G.Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.
- [24] J.Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).
- [25] H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y (1991).
- [26] R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson Paris, 1995.

Références Bibliographiques

- [27] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [28] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001),87-92.
- [29] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001)125–130.
- [30] Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 1538–1544- Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. K. Vasanth Kumar online 28 April 2006.page 1539
- [31] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373
- [32] A. Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris. (1970).
- [33] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. 39(1979). 4412-4417.
- [34] N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114. 1988.
- [35] M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4ème trimestre, 1ère édition, 1976.
- [36] F.P.Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas (2002).
- [37] R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, 1995.
- [38] T.R. Wallace. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds . Thèse MASTER de genie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [39] Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 381–394. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. Oualid Hamdaoui , Emmanuel Naffrechoux. Available online 12 January 2007.page 384
- [40] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Appl. Surf. Sci. 167 (2000) 51- 58.

Références Bibliographiques

- [41] C.A. Costa, A.E. Rodrigues, Adsorption at the gas-solid and liquid-solid interface. Ed., Elsevier Sci. Publisher Compa. Amestrdam. (1982)
- [42] G. Bereket, A.Z. Aroguz, M.Z. Ozel, J. Colloid. Interf. Sci. 187 (1997) 338-343.
- [43] C. Namasivayam, K. Thamaraiselvi, R.J. Yamun, Pest. Sci. 41 (1994) 7-12.
- [44] A.K. Bhattachary, C. Venkobacharc, J. Environ. Eng. 110 (1982) 110-115.
- [45] A.K. Singh, D.P. Singh, K.K. Panaday, V.N. Singh, J. Chem. Technol. Biotechnol. 42 (1988) 39-45.
- [46] HAZOURLI, S. et al. " Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes." Rev. Ener. Renouv., ICRES D 7 (2007): p.187-192.
- [47] ANGIN, D. et al. " Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff." Applied Surface Science 280 (2013): p.705-710.
- [48] OTHMAN, A, M. et al. " Preparation of sulfurized granular activated carbon from Beji Asphalt using concentrated H₂SO₄." Tikrit J Pure Sci 13.3 (2008): p.1-7.
- [49] ALHAMED, y. et al. " Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates stones activated by ZnCl₂." Fuel 88.1 (2009): p.87-94.
- [50] TAZEROUTI, Nassima. " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012), p.15.
- [51] MARIE Pauline. " Biominéralisation de la coquille d'œuf de poule : caractérisation des protéines de la matrice organique impliquées dans l'initiation de la minéralisation." Thèse de doctorat Université François – Rabelais De Tours, (2015), p. 3,11.
- [52] GIRGIS, B. et al. " Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid." Microporeuse and mesoporous materials 52.2 (2002): p.105-117.
- [53] VARGAS, Alexandro MM, et al. "Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (Delonix regia) pods." Journal of

Références Bibliographiques

environnemental management 92.1 (2011) : p.178-184.

[54]BOUCHENAFSA-Saib, N., et al. " Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene." Applied Catalysis A : General 286.2 (2005) : p.167-174.

[55]NAIT-Merzoug, et al. " Préparation Et Caractérisation D'un Charbon Actif A Base D'un Déchet Agricole." Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution, (2016): p. 36-41.

[56] G.P. Yang, Y.H. Zhao, X.L. Lu, X.C. Gao. Colloid. Surf. A 264 (2005) 179–186

[57] Gokce, y.et al. " Nitric acid modification of activated carbon produced from waste teaand adsorption of methylene blue and phenol." Applied Surface Science 313 (2014): p352-359.

[58] C.H. Giles, T.H. Macewan, D. Smith, J. Chem. Soc. XI (1960) 3973-3993.

[59] HILLEL, Maiza, " Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain." Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, (2009), p. 4, 6, 17, 18.

[60] BENHAMED, Imane. "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." École DoctoraleMécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015), p. 12, 22, 23,24.

[61]CHAOUCH Noura. " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées." thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna, (2014) p. 23, 31, 40, 41, 41.

[62]SEDIRA, Nora. " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013), p. 32, 36, 45.

[63]AZIRI, Sabrina. " étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou, (2012), p. 12, 16, 17, 18,20.

Références Bibliographiques

[64]L, Mohamed. Et al. " Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline (Title)." J. Mater. Environ. Sci, 6, (2015), P.1049-1059.

[65]BOUGDAH, Nabil. " Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite." Thèse de Magister en Pollution chimique et environnement. Université 20Août 1955, Skikda (2007), p.21.

[66]PHAN, Ngoc Hoa, et Al. " Production of Fibrous Activated Carbons from Natural Cellulose (Jute, Coconut) Fibers for Water Treatment Applications." Carbon 44.12 (2006) : p. 2569-2577.

[67]DERRICK, Michele R., Dusan Stulik, and James M. Landry. Infrared spectroscopy in conservation science. Getty Publications, (2000), p194.

[68] *N. Yahiaoui*, 2012, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou.

[69] SICSIC, David. " Modélisation Thermodynamique Et Cinétique De La Réduction De L'acide Nitrique Concentré. " Thèse De Doctorat De L'université Pierre Et Marie Curie (Paris 6), (2011), p.7.

[70] YAHIAOUI, Nouara. " étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012), p. 35, 37, 38,45.

[71] RAVARINI P., 2004

[72] ATHEBA, Grah Patrick. " Traitement Des Eaux Par Action Combinée De La Photocatalyse Solaire Et De L'adsorption Sur Charbon Actif : Conception Et Réalisation Du Procédé." Thèse De Doctorat Université Paul Verlaine, Metz, (2009), p.106.

[73] BOULKRAH, Hafida. "Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. " Thèse De Magister en Pollution chimique et environnement. Université Du 20Août 1955 Skikda, (2008), p.60.

Références Bibliographiques

[74] AYRAL, Catherine." Elimination De Polluants Aromatiques Par Oxydation Catalytique Sur Charbon Actif." Thèse De Doctorat. Institut National Polytechnique De Toulouse, (2009),p. 9, 18.

[75]C.YONGQIAN « Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot », College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China,(2005).

[76]R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2ème Edition Dunod, Paris, (1999), pp : 661-679.

[77] Suzuki, M. (1990). Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49, 341-428. (2002).

[78] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse,(2005).

[79] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I.(1974). Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.

[80] P. K Malik, Dyes pigments 56 (2003) 239-249.

[81] M. Dore. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Edition 1989 Paris

[82] G.Simont. *Guide des techniques de l'ennoblissement textile*. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.

[83] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,(2007).

[84] A. Abouzaid, « *Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile* ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.

Références Bibliographiques

[85] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, «*Précis de médecine du travail*». 5ème Edition Masson, 1987, 838-845.

[86] C. Bliefert, R. Perraud, «*Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets*». Editions de boeck, Bruxelles, 2004, 10.

[87] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, «*Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon*». Langmuir, 15, 1985, 5997-6003.

[88] V.J.P. Poots, G. McKay, J.J. Heal, «*Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II*». J. Water Wood Research.10, 1978, 926-935.

[89] Easton J.R., The dye maker's view, in Colour in dyehouse effluent, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.

[90] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol. 36 (1997) 173-180.

[91] T. Norseth, «*The carcinogenicity of chromium*». Environ. Health prespect, 15, 1981, 255- 270.

[92] G. Bringmann, R. Kuhn,. Ges. Ing, 80, 1959, 115-120.

[93] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).

[94] L.Zhenwang , L.Zhenluc, L.jranjan . The pt dye molecular structure and its chromophoric lumnesences mechanisme. 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome.