



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés
Spécialité: Génie chimique

Présenté par:
-Abdelhakim Boutalbi-
-Abdelfettah Saker-

Thème

*Préparation de charbon actif à base de Résidus agricole
et leur application à l'élimination des colorants*

Soutenu le 04/06/2018

Devant le Jury:

Mr. N. Rouahna	Président	Université d'El Oued.
Mr. D. Brani	Examineur	Université d'El Oued.
Mr. N. Lami	Rapporteur	Université d'El Oued

2017/2018



Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail. Louanges et remerciements à ALLAH qui nous a permis aujourd'hui de nous rassembler pour soutenir ce modeste travail.

Nous remercions tout particulièrement notre directrice de mémoire, M^{me} LAMI Nassima. Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'université Echahid Hamma Lakhdar. El oued pour avoir assuré la direction scientifique de ce travail. Sa patience, sa disponibilité, ses conseils éclairés et son soutien constant m'ont été précieux tout au long de la préparation de cette thèse.

Enfin, nous remercions tous les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail et qui ont fait part de leurs remarques constructives.

Abréviations

IRTF: La Spectroscopie Infrarouge à transformer de Fourier.

UV: Ultraviolet.

BM: Bleu de Méthylène.

S: Sigmoide.

L: Langmuir.

H: Haute affinité.

C: Partition constante.

DRK: Dubinin-Kaganer-Radushkvik.

pHi: pH initial.

pHe: pH à l'équilibre.

pHzpc: pH isoélectrique

Qads: la quantité adsorbée (mg/g).

Ci: la concentration initiale de la solution de bleu de méthylène (mg/l).

Ce: la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l).

V: volume de la solution (l).

m: la masse de l'adsorbant (g).

Q_{max}: quantité maximale de l'adsorbat adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

K₁: constant de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (temps⁻¹).

qe: quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

qt: quantité adsorbée au temps t (mg/g).

K₂: constant de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g/mg.min).

t: temps (min).

vi: la vitesse initiale.

α: la vitesse initiale adsorbée (mg/g.min).

β: la constante de désorption (g/mg).

Ki: la constante de la diffusion intra particulaire (mg/g.min^{0.5}).

K_L: constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption (l/mg).

K_f et 1/n: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

n: intensité d'adsorption.

ℰ: potentiel Polanyi (KJ/mol).

KE(L.mg-1): Constante d'*Elovich*.

b_T et ***A_T***: Constantes d'isotherme de *Temkin*.

T: température en kelvin (K).

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

K: constante de vitesse de la cinétique d'adsorption.

R (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹): Constante des gaz parfaits.

T (K): Température absolue.

Abs: Absorbance.

LISTE DES FIGURES

Figure (I.1): mécanisme d'adsorption.....	11
Figure (I.2): Les différentes courbes des isothermes d'adsorptions (d'après Giles et al, 1960).....	14
Figure (I.3): (a) isotherme d'adsorption de Langmuir.(b) modélisation d'isotherme de Langmuir.....	16
Figure (I.4): (a) isotherme d'adsorption de Freundlich. (b) modélisation d'isotherme de Freundlich.....	17
Figure (I.5): différent types de CHA.	23
Figure (III.1): spectre infrarouge des phases (K-0M, K-0.2M et K-3M).....	31
Figure (III.2): spectre infrarouge de KA.....	31
Figure (III.3): point isoélectrique des adsorbants avant et après l'activation.....	33
Figure (III.4): effet du pH initial de la solution sur l'adsorption de BM.....	35
Figure (III.5): Cinétique d'adsorption du BM sur les différents adsorbants.....	35
Figure (III.6): Isothermes d'adsorption de BM sur le KA	37
Figure (III.7): courbes de modélisation de la cinétique d'adsorption sur les phases (K 0.3M,K 2M et K 0M)	38
Figure (III.8): courbes de modélisation de la cinétique d'adsorption sur le KA	39
Figure (III.9): Modélisations de l'isotherme d'adsorption de BM sur KA	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (I.1): Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	05
Tableau (I.2): Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	06
Tableau (I.3): comparaison entre les deux types	10
Tableau (I.4): caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	22
Tableau (II.1): Caractéristiques physico-chimiques du <i>BM</i>	29
Tableau (III.1): l'indice d'iode des phases (K-0.3M et 3M).....	33
Tableau (III.2): résultats d'acidité et basicité des adsorbants.....	34
Tableau III.3: Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de <i>BM</i> sur les différents adsorbants.....	40
Tableau III.4: Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de <i>BM</i> sur le <i>KA</i>	42

Sommaire

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des Tableaux

<i>Introduction générale</i>	01
------------------------------------	----

I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. pollution et colorant	03
I.1.1. Pollution des eaux par les colorants synthétiques.....	03
I.1.2. Les colorants synthétiques.....	03
I.1.2.1. Classification des colorants.....	05
a. Classification chimique	05
b. Classification tinctoriale.....	06
I.1.3. Nécessité de traiter les effluents textiles.....	06
I.1.4. Traitement des effluents textiles par les procédés classiques.....	07
I.1.4.1. Méthodes biologiques	07
I.1.4.2. Méthodes chimiques	07
I.1.4.3. Méthodes physiques	07
A. Filtration sur membrane.....	07
B. méthode physico-chimique.....	08
C. adsorption sur charbon actif et autre matériaux	08
I.2. L'adsorption	09
I.2.1. Historique.....	09
I.2.2. Définition	09
I.2.2.1. Adsorption physique.....	09
I.2.2.2. Adsorption chimique.....	10
I.2.3. Le mécanisme d'adsorption.....	10
I.2.4. La cinétique d'adsorption.....	11
➤ Le modèle de pseudo-premier ordre:.....	11
➤ Le modèle de pseudo-second ordre:.....	12
➤ Le modèle d'Elovich :.....	12
➤ Le modèle de diffusion intra-particulaire:.....	13
I.2.5. Classification des isothermes d'adsorption.....	13

a.Isotherme de type <i>L</i> (<i>Langmuir</i>).....	14
b.Isotherme de type <i>S</i> (<i>Sigmoïde</i>).....	14
c.Isotherme de type <i>H</i>	14
d.Isotherme de type <i>C</i>	15
I.2.6. Les modèles des isothermes d'adsorption.....	15
I.2.6.1. Modèle de Langmuir.....	15
I.2.6.2. Modèle de Freundlich	16
I.2.6.3.Modèle d'Elovich.....	17
I.2.6.4.Modèle de Temkin.....	18
I.2.6.3.Modèle de DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick).....	18
I.2.7. La capacité d'adsorption.....	19
I.2.8. Paramètres affectant l'adsorption.....	19
I.2.8.1.Factures caractérisant l'adsorbant	19
I.2.8.2. Factures caractérisant l'adsorbat.....	19
I.2.8.3. D'autres factures.....	19
I.3. Les adsorbants.....	21
I.3.1.Définition des adsorbants.....	21
I.3.2. Les principaux adsorbants industriel.....	21
I.3.2.1. Les zéolithes.....	21
I.3.2.2. Les argiles activées.....	21
I.3.2.3. Les gels de silice.....	21
I.3.2.4. Les alumines actives.....	22
I.3.2.5. Charbon actif.....	23
A.Définition	23
B.La carbonisation:.....	24
C.L'activation.....	24
I.3.2.6. Les déchets forestiers et agricoles.....	24
a.Aspect environnemental des déchets agricoles.....	25
b.Composition chimique des déchets agricoles et forestiers	25
II. METHODES EXPERIMENTALES	
II.1. Origine des matériaux bruts.....	26
II.2. Préparation des adsorbants	26

II.2.1. Activation des <i>pétioles du palmier dattier</i> 'karnaf activé'	26
II.2.2. Activation avec l'acide phosphorique 'charbon actif'	26
II.3. Caractérisations des adsorbants préparés	27
II.3. 1. Détermination des fonctions de surface.....	27
A. Acidité de surface.....	27
B. Basicité de surface.....	27
C. Indice d'iode.....	27
D. Le pH de point de charge nulle (pH pzc).....	28
II.3.2. Analyse structurale par spectroscopie (IFTR).....	28
II.4. Application des adsorbants préparés à l'élimination de colorant.....	28
II.4.1. Choix du colorant.....	28
II.4.2. Préparation des solutions.....	29
II.4.3. Méthodes de dosage par spectroscopie <i>UV-Visible</i>	29
II.4.4. Etalonnage des solutions	29
II.4.5. Protocoles expérimentaux.....	30
II.4.5.1. Influence du pH	30
II.4.5.2. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	30
II.4.5.2.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	30
II.4.5.3. Isothermes d'adsorption.....	30

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Résultats de caractérisation.....	31
III.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	31
III.1.2. Caractérisation physico-chimique.....	33
III.1.2.1. Détermination du pH isoélectrique (pH _{zpc}).....	33
III.1.2.2. Indice d'iode	33
III.1.2.3. Les fonctions des surfaces.....	34
III.2. Résultats de l'Etude d'adsorption du bleu de méthylène.....	34
III.2.1. Etude de l'effet de pH sur l'adsorption de <i>BM</i>	34
III.2.2. La cinétique d'adsorption.....	35
III.2.3. Isotherme d'adsorption.....	36
III.3. Modélisation des resultants.....	38
III.3.1. Modélisation de la cinétique.....	38
III.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	40

Conclusion Générale..... 43
Annexe..... i

Introduction

Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [1, 2]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixants. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétale avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en composés organiques et ions métalliques en générale. Parmi ces matériaux, les pétioles de palmier dattier 'karnaf' ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption.

Des quantités importantes des pétioles 'karnaf' sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets.

L'objectif de la présente étude est de valoriser des matériaux locaux en l'occurrence pétiole de palmier dattier 'karnaf' dans l'élimination de Bleu de Méthylène (BM).[3,4]

Notre travail porte sur le traitement des pétioles de palmier dattier 'karnaf' par H_2SO_4 avec deux concentrations 0.3M, 2M et naturel (sans traitement) et la préparation du charbon actif à base de la même matière. Cette transformation va permettre d'oxyder surtout les fonctions de surfaces ce qui permet à des molécules de s'adsorber sélectivement. Ces différents matériaux vont être testés dans l'adsorption en batch du bleu de méthylène qui est

très utilisé pour la préparation de médicaments.

Ce mémoire est composé de trois grands chapitres :

- ✦ Le premier chapitre de ce manuscrit présente une étude bibliographique sur les colorants, le processus d'adsorption les différents types d'adsorbants notamment les adsorbants préparés à partir des déchets de l'agriculture et leurs applications dans le domaine de l'adsorption des colorants.
- ✦ Dans le deuxième chapitre de ce travail, nous présenterons tout d'abord la description du mode de synthèse des adsorbants à base de déchets agricoles par la méthode d'activation avec un agent chimique de différentes concentrations ou activation chimique puis thermique ensuite la caractérisation physico-chimique et spectroscopique des différents adsorbants.
- ✦ L'étude expérimentale de l'adsorption de colorant cationique (bleu de méthylène) sur les adsorbants synthétisés fera l'objet du troisième chapitre. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, la concentration du milieu, la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que leurs modélisations et nous terminons par une conclusion générale et perspective.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES De

L'INTRODUCTION GENERALE

1. Rana, T, Gupta, S, Kumar, D, Sharma, S, Rana, M, Rathore, VS, Pereira, Ben M.J, 2004, *Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats*, *Environ, Toxicol, Pharmacol*, 18 (1), 1-7.
2. Ali, M., Sreekrishnan, T.R, 2001, *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents*, *Adv, Environ, Res*, 5 (2), 175-196.
3. I., A.Z.a.I., *Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. Process Biochemistry (2005): 3031-3044.*
4. Udd ugar beet pulp. *Process Biochemistry (2005): 3031-3044.in*, M.T., Islam M. A., Mahmud S. and Rukanu zaman M., (2009). *Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials 164 (1):53-60.*

Chapitre I:
Étude Bibliographique

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Pollution et colorants

I.1.1. Pollution des eaux par les colorants synthétiques

Le problème de la pollution des eaux, représente un des aspects les plus inquiétants de la crise globale de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale[7]. Les diverses activités humaines sont aujourd'hui à l'origine d'innombrables sources de pollution, les trois principales sont: la production de l'énergie, les activités industrielles et l'agriculture intensive moderne.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. Ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants: l'agro- alimentaire, l'extraction et la transformation du phosphate, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et le textile.[8]

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture, les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.[9]

I.1.2. Les colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du XIX^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.[8]

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux

produits industriels peuvent être colorés, principalement dans :

L'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);

- L'industrie des matières plastiques (pigments);
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...;
- L'imprimerie (encres, papier);
- L'industrie pharmaceutique (colorants);
- L'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- L'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...). [9]

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus reculés. On employait alors uniquement des colorants naturels, mais ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse.[10]. Une teinture consiste à faire absorber, diffuser des colorants dans les fibres textiles, puis ensuite à les fixer à l'intérieur de celles-ci.[11]

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes.[11]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans tableau I-1. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule.[12]

Tableau (I.1): Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. [12]

<i>Groupements chromophores</i>	<i>Groupements auxochromes</i>
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-NO$ ou $-N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($=C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulphure ($>C=S$)	Groupements donneurs d'électrons

I.1.2.1. Classification des colorants

Depuis la découverte de la « mauvéine » par Perkin en 1856 et de la « fuchsine » par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés. On en dénombre aujourd'hui plus de 10 000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs (en anglais colour index noté C.I.), qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Dans ce système, chaque colorant est classé selon son nom générique de « colour index » (C.I.) qui décrit ses caractéristiques essentielles telles que : formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur, à différents agents chimiques ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisations.[8]. Chaque colorant dans le colour index, porte un numéro de référence.[9]. Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, cuir, matières plastiques...etc.)[13]. Le colorant possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.[11]

a. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I-1). Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines.[9]

b. Classification tinctoriale

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

I.1. 3. Nécessité de traiter les effluents textiles

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I-2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. [7, 14, 15]

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide

Tableau (I.2): Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.[16]

<i>Classe de colorant</i>	<i>Fixation (%)</i>	<i>Fibres utilisées</i>
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

I.1.4. Traitement des effluents textiles par les procédés classiques

I.1.4.1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie (ils sont effectués en présence de l'oxygène) et traitement en anaérobie (dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène).

I.1.4.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.[17]. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont l'eau oxygénée H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie.[18]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al.[19]. Ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme[20].

I.1.4.3. Méthodes physiques

A. Filtration sur membrane :

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran».[21, 22]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [23],

et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dans le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants[24] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés et de leur mise en œuvre.

B. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation :

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'Aluminium) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques[25]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Par ailleurs, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires. Plusieurs travaux relatifs au traitement des rejets liquides des teintureries textiles contenant des colorants azoïques sulfonés ont été publiés. Les procédés employés pour leur élimination font généralement appel aux techniques de floculation, coagulation.[26, 27]

C. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux :

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons dans la suite de cette étude. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants du fait de la cherté du charbon actif. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique.[28]

I.2. L'adsorption

I.2.1. Historique

Depuis très longtemps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensable. En 1777, Fontana avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz .[29]. Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par *Kayzer* pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme "adsorption" qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir.[29]

Alors, tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface; ce phénomène constitue "*l'adsorption*".[30]

I.2.2. Définition

L'adsorption est une opération de transfert de matière se fait dans deux phase non miscibles, la première phase appelée l'adsorbat (liquide ou gaz) peut être organique ou inorganique, et la deuxième phase appelée l'adsorbant (solide), sachant que les molécules de l'adsorbat se fixe sur l'interface de l'adsorbant.

Il y a deux types de l'adsorption, adsorption physique et adsorption chimique selon les interactions entre le solide et les molécules de l'adsorbat.[31]

I.2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou la physisorption c'est le processus résulte des forces d'interactions de nature physique, comme les forces de Van Der Waals et les liaisons d'hydrogène.[32]

Dans ce processus les molécules de l'adsorbat se fixe sur l'interface du solide et se déplace librement, elle est rapide et généralement limitée par la diffusion. C'est aussi réversible et peu spécifique, elle se produit à des basses températures, et est caractérisée par une énergie d'adsorption considérément faible.[33]. Elle peut se faire en monocouche ou multicouches.[34]

I.2.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou la chimisorption résulte d'une interaction chimique entre le solide et l'adsorbat, ces dernières liées entre eux par des liaisons covalentes ou ioniques, les molécules de l'adsorbat sont liées directement à l'adsorbant.[35]

C'est un processus irréversible et lent, et elle se produit à des hautes températures.[36, 37].elle met en jeu une énergie d'adsorption considérablement plus élevées.

Elle est aussi uniquement mono- moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et le solide, ne permet pas la formation de couches multimoléculaire.

Le tableau suivant regroupe les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau (I.3): comparaison entre les deux types.[38]

<i>Propriétés</i>	<i>Physisorption</i>	<i>Chimisorption</i>
<i>Liaisons</i>	Van Der Waals	chimique
<i>Température du processus</i>	Relativement basse	Plus élevée
<i>Chaleur d'adsorption</i>	1 à 10 Kcal/mol	>10 Kcal/mol
<i>Processus de désorption</i>	facile	difficile
<i>Cinétique</i>	Très rapide	lente
<i>Formation des couches</i>	Multicouches	Monocouche
<i>réversibilité</i>	Réversible	Irréversible
<i>Spécificité</i>	Non spécifique	Très spécifique

I.2.3. Le mécanisme d'adsorption

La séparation par l'adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés: c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus se déroule en quatre étapes.

✶ *Diffusion externe:* elle correspond au transfert du soluté au sien de la solution à la surface externe de l'adsorbant, le transfert de matière dépend de l'écoulement du liquide

sur la surface de l'adsorbant.

➤ **Diffusion interne:** les molécules de liquide pénètrent à l'intérieur des pores, la diffusion dépende du gradient de concentration du soluté.

➤ **Diffusion de surface:** elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores de l'adsorbant.

➤ **Adsorption:** c'est l'étape de fixation

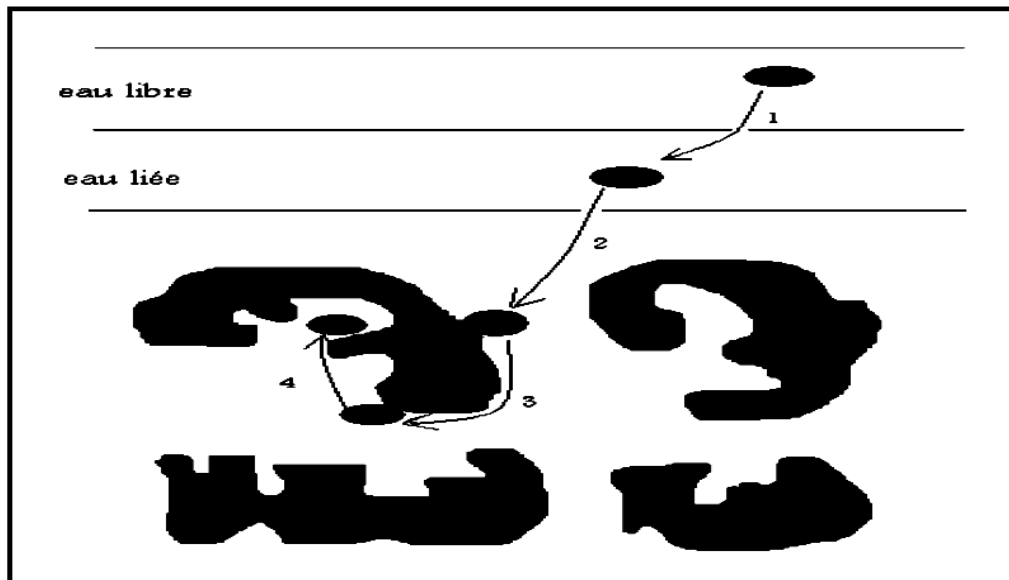


Figure (I.1) : mécanisme d'adsorption.[39]

1.2.4. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est la quantité de polluant adsorbée en fonction de temps, elle est déterminée par le transfert des molécules de l'adsorbat vers la surface de l'adsorbant. Son but est de connaître le mécanisme d'adsorption.

Il y a certain nombre de modèles de la cinétique d'adsorption que nous montrons comme suit:

➤ **Le modèle de pseudo-premier ordre:**

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation (I.1). [40]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (I.1)$$

Où:

k_1 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (temps⁻¹).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

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

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$; l'équation devient:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-kt)) \dots \dots \dots (I.2)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne : [41, 42]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots (I.3)$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption. [43]

➤ **Le modèle de pseudo-second ordre:**

Le modèle pseudo-second-ordre est donné par l'expression suivante. [44]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (I.4)$$

Où:

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g/mg.min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

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

t : temps (min).

La linéarisation de l'équation précédente donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (I.5)$$

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Les constantes de vitesse de *pseudo-second ordre* sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption selon l'équation suivante:

$$v_i = k_2 \cdot q_e^2 \dots \dots \dots (I.6)$$

➤ **Le modèle d'Elovich:**

Largement utilisé pour la modélisation de l'adsorption des gaz sur les adsorbants solides.

Elle peut être exprimée par: [45]

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t) \dots \dots \dots (I.7)$$

Où:

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min) et; β : la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovitch, il est supposé que $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$ et que $q_t = 0$ à

$t=0$, donc on obtient:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t) \dots\dots\dots (I.8)$$

➤ **Le modèle de diffusion intra-particulaire:**

L'équation est donnée par:

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} \dots\dots\dots (I.9)$$

Où:

k_i : La constante de la *diffusion intra particulaire* ($mg/g \cdot min^{0.5}$). [45, 46]

I.2.5. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représente la quantité d'adsorbat qui est adsorbée par l'adsorbant en fonction de concentration si l'adsorbat en phase liquide, ou en fonction pression si l'adsorbat en phase gazeuse. Comme la relation suivant:[47]

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \dots\dots\dots (I.10)$$

Avec:

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

V : volume de solution (ml)

m : Masse de l'adsorbant (g)

C_0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg/l)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l)

Le majeur intérêt d'isotherme d'adsorption est la possibilité de donner des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu: adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...etc.

D'après Giles, on obtient quatre types des isothermes important nommées: **S** (*Sigmoïde*), **L** (*Langmuir*), **H** (*Haute affinité*), et **C** (*Partition constante*).[48]

Elles ont été développées par différents chercheurs depuis 1938, et leurs classifications ont été faites selon leurs formes, selon la figure suivante :

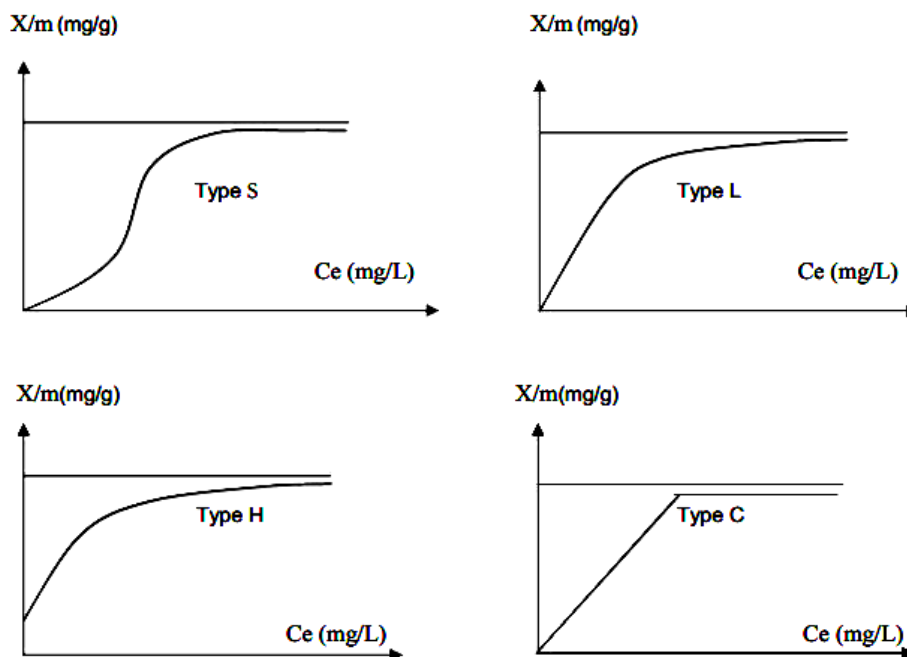


Figure (I.2): Les différentes courbes des isothermes d'adsorptions (d'après Giles et al, 1960)

a. Isotherme de type L (Langmuir):

Ce type indique l'adsorption bi-fonctionnelles.[49].Ce qui minimise leur attraction latérale. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et celle adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente. Donc elle présente aux faibles concentrations de la solution, et une concavité tournée vers le bas, elle est aussi caractérisée par de faibles forces d'attraction entre les molécules adsorbées. (Figure 1.2).

b. Isotherme de type S (Sigmoide):

C'est la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés, elle présente aux faibles concentrations de la solution, et une concavité tournée vers le haut. Dans la plupart du temps décrit une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbant-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant-adsorbé.

La courbe est Sigmoide et présente un seul point d'inflexion. (Figure 1.2).

c. Isotherme de type H:

Ce type se fait si les interactions entre les molécules de l'adsorbé et la surface de l'adsorbant sont très fortes, et elle représente un cas extrême du type L ou la pente initiale est très élevée (figure 1.2). Le soluté montre parfois une affinité élevée vis-à-vis de l'adsorbant.

d. Isotherme de type C:

Dans ce type la droite passe par l'origine (*figure I.2*), cela signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration, ce rapport nommée (coefficient de distribution) ou (coefficient de partage).

Enfin, elle décrit une affinité relative constante des adsorbat pour l'adsorbant.

I.2.6. Les modèles des isothermes d'adsorption

Les modèles d'adsorption montrent la relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. De nombreuses modélisation existent (simple ou complexe) mais le plus souvent utilisés dans la littérature sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

I.2.6.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle décrit quantitativement la formation d'une monocouche adsorbé sur la surface externe de l'adsorbant, et après cela aucune autre adsorption n'a lieu. Par d'autre façon l'adsorbant présente une capacité d'adsorption limite (Q_m).

L'isotherme de Langmuir est valable pour l'adsorption monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques, qu'il n'y a pas interaction entre les molécules adsorbées.

Langmuir suppose des énergies uniformes d'adsorption sur la surface et aucune transmigration d'adsorbat dans le plan de la surface.

Sur la base de ces hypothèses, Langmuir a représenté l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{Q_{max} \times K_l \times C_e}{1 + K_l \times C_e} \dots \dots \dots (I.11)$$

Q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par gramme de solide (mg/g).

Q_{max} : quantité maximale de soluté par gramme de solide nécessaire pour obtenir une monocouche (mg/g).

K_l : constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption (l/mg).

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l).

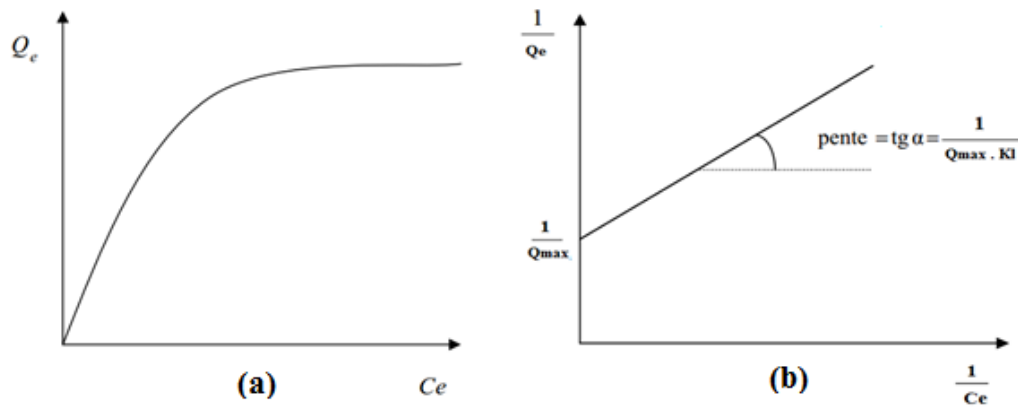


Figure (I.3): (a) isotherme d'adsorption de Langmuir.
 (b) modélisation d'isotherme de Langmuir.

On peut écrire l'équation (I.11) sur la forme suivant:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} \cdot K_l \cdot C_e} \dots \dots \dots (I.12)$$

La linéarisation de Langmuir permet de déduire la capacité maximale Q_{max} et la constante de Langmuir K_l à partir la courbe de la fonction $1/Q_e = F(1/C_e)$.

Alors que: $1/Q_{max} \cdot K_l$ est la pente, et $1/Q_{max}$ est l'ordonnée à l'origine.

On peut définir la facteur de séparation R qui indique la possibilité d'adsorption:

$$R = \frac{1}{1 + C_0 \cdot K_l} \dots \dots \dots (I.13)$$

Si $0 < R < 1$ l'adsorption est favorable. .

Si $R > 1$ l'adsorption est défavorable.

On remarque que R sans unité.

I.2.6.2. Modèle de Freundlich

La modèle de Freundlich permet de modéliser des isothermes obtenues sur des surfaces hétérogènes.[50]. L'équation de ce modèle est représenté deux paramètres (K_f et n), cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, l'équation peut écrire comme la suivant:

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots (I.14)$$

K_f : constante de Freundlich qui est relative à la capacité d'adsorption, il souvent exprimée en (mg/L).

$1/n$: indique l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques, et il est sans dimension.

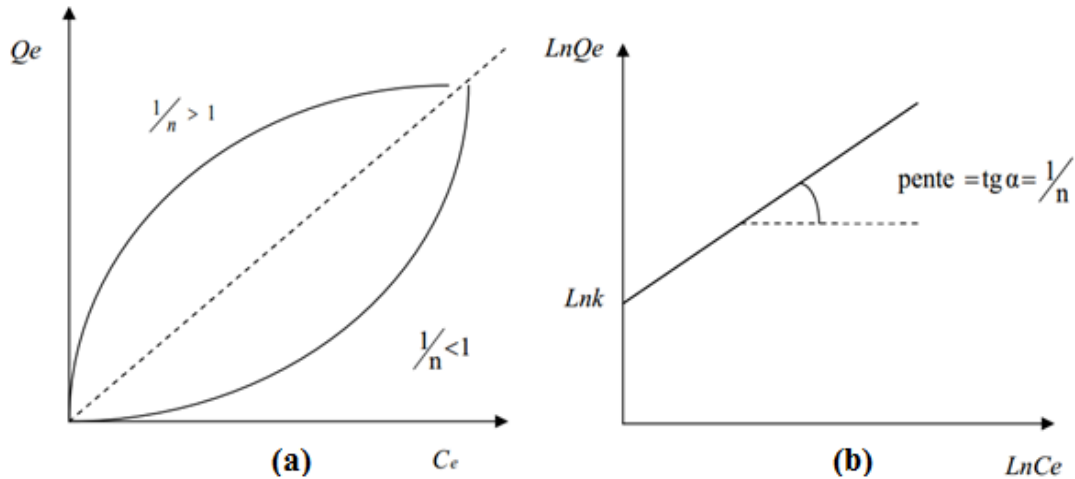


Figure (I.4): (a) isotherme d'adsorption de Freundlich.

(b) modélisation d'isotherme de Freundlich.

Si $(1/n) > 1$ On a une forte adsorption tandis que pour $(1/n) < 1$ on a une faible adsorption
 L'équation (I.9) peut transformer sur la forme suivant:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \dots\dots\dots (I.15)$$

Les constants Q_e et $1/n$ peut déduire à partir le graphe $\ln Q_e = F(\ln C_e)$, alors que $1/n$ est la pente de cette droite, dont l'ordonnée à l'origine est $\ln K_f$.

I.2.6.3. Modèle d'Elovich

L'équation est basée sur le principe de la cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches décrite par la relation (I.16).

$$q_e/q_{max} = K_E C_e \exp(-q_e/q_{max}) \dots\dots\dots (I.16)$$

K_E : constante d'équilibre d'Elovich (l/mg).

q_{max} : capacité maximale d'adsorption d'Elovich (mg/g).

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l).

La linéarisation de l'équation (I.16) donne :

$$\ln(q_e/C_e) = \ln K_e \cdot q_e - q_e/q_{max} \dots \dots \dots (I.17)$$

Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximale peuvent être calculées à partir du tracé de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de q_e .

I.2.6.4. Modèle de Temkin

La dérivation de l'équation d'isotherme de Temkin (équation I.17) suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich.

$$q_e = (RT/b_T) \cdot \ln(A_T C_e) = B \ln A + B \ln C_e \dots \dots \dots (I.18)$$

b_T et A_T : constantes de l'isotherme de Temkin

R : constante des gaz parfaits

C_e : concentration à l'équilibre et T (K): température absolue.

I.2.6.5. Modèle de DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick)

Ce modèle est utilisé pour représenter l'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant selon l'équation suivante:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \dots \dots \dots (II.19)$$

Dont:

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mole/g).

β : Constante reliée à l'énergie d'adsorption (mole²/j²).

q_m : Capacité de saturation théorique (mole/g).

ε : Potentiel Polanyi (kJ/mol).

Où:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \dots \dots \dots (II.20)$$

R : Constante des gaz (8.314 j/mol.K).

T : Température absolue (K).

Alors l'énergie de l'adsorption est décrite sous l'équation:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \dots \dots \dots (II.21)$$

I.2.7. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption reliée avec plusieurs facteurs tels que les facteurs d'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), ainsi les facteurs de l'adsorbat (concentration, solubilité, taille des molécules, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et d'autres comme le temps de contacts entre l'adsorbant et l'adsorbat, température du milieu, *pH* de solution, vitesse d'agitation...[51]. Les facteurs influençant la capacité d'adsorption sont:

I.2.8. Paramètres affectant l'adsorption

I.2.8.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

- **Surface spécifique:** est la surface de l'adsorbant par unité de masse. La relation entre la surface spécifique et la capacité d'adsorption est proportionnelle, lorsque la surface spécifique est grande, la quantité de soluté adsorbé sera grande, elle est exprimée par (m^2/g).
- **Porosité:** ou la distribution poreuse est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. [52]
- **Taille de l'adsorbant:** généralement, si la taille des particules de l'adsorbant est petite, la possibilité de contact entre les particules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant est grande, donc la fixation du substrat adsorbé sera plus grande.

I.2.8.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

- **Taille des molécules:** l'effet de la taille des molécules de l'adsorbat peut être se faire sur leur disposition à la surface du solide. Cette disposition peut influencer sur l'opération d'adsorption.
- **Nature de l'adsorbat:** pour une adsorption efficace, il faut demander une affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat et en règle générale, les adsorbants polaires, adsorbent préférentiellement les adsorbats polaires, ainsi que les adsorbants non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires, et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

I.2.8.3. D'autres facteurs

- **Température:** généralement l'adsorption chimique est un processus endothermique, pour cela elle favorise des températures plus élevées, par contre l'adsorption physique est un processus exothermique, donc elle s'effectue à des basses températures. Alors il faut

d'abord fixer la température du processus dès le départ.

➤ **Solubilité:** la solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption.[53]

➤ **pH:** Le *pH* de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous forme ionisée au *pH* étudié, l'effet du *pH* sera négligeable. Cependant pour les composés dont le *pka* est voisin du *pH* étudié, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés.

I.3. Les adsorbants

I.3.1. Définition des adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ jusqu'à ou plus de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Il y a grand nombre des adsorbants, certains ont une origine organique comme les charbons actifs..., et d'autres sont d'origine minérale telles que les argiles, les gels de silice et des adsorbants à base de polymère.

Dans l'industrie on distingue cinq types d'adsorbants principaux: les charbons actifs, les argiles, les zéolithes, les gels de silices, et les alumines activées qui sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques.

I.3.2. Les principaux adsorbants industriels

I.3.2.1. Les zéolithes

Ce sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale ($\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes qui diffèrent par la valeur de n et par la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10^{10} V.m^{-1} , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.[54]

Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux.

Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. Leur surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité.

I.3.2.2. Les argiles activées

L'argile comme une matière brute, est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais, ils ont une différente structure cristalline. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes. Ils sont surtout utilisés pour le séchage.

Les argiles les plus fréquemment étudiés en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite.

I.3.2.3. Les gels de silice

La préparation du gels de silice peut être faite à partir de Si(OH)_4 en phase aqueuse, par un procédé hydrothermal. La surface des pores est couverte par des groupements Si-OH donnant des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice: les microporeux, souvent hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique est de l'ordre de 350 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$. [55]

I.3.2.4. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri-hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse à conséquence du départ de molécules d'eau.

Ils sont amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, leur surface spécifique varie entre 150 à $300 \text{ m}^2/\text{g}$. [56]

Tableau (I.4): caractéristiques des principaux adsorbants industriels. [57]

Types d'adsorbants	caractéristiques	
	Origine	Méthode d'obtention et principales caractéristiques
Les zéolithes	Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(\text{AlO}_2)_m, n\text{SiO}_2$.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Cristaux de synthèse. ✓ Plus de cent espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique. ✓ Surface spécifique entre 500 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$.
Les gels de silice	$(\text{SiO}_2)_n, (\text{H}_2\text{O})_x$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Procédé hydrothermal. ✓ Surface couverte de groupements Si OH. ✓ Adsorption préférentielle par liaison hydrogène. ✓ Surface spécifique de l'ordre 350 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$.
Les argiles activées	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Produits naturels, utilisé surtout pour le séchage. ✓ Structure cristalline différente de celle des zéolithes.
Les alumines activées	$\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5\text{H}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Produit de synthèse. ✓ Surface couverte de groupement Al-OH. ✓ Adsorption préférentielle par liaison hydrogène. ✓ Adsorbants amorphes. ✓ Moyennement polaire et hydrophiles ✓ Surface spécifique de l'ordre 150 à $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

I.3.2.5. Charbon actif

A. Définition:

Les charbons actifs sont des produits carbonés microporeux inerte, ils ont des caractéristiques qui leur permettent d'être des adsorbants importantes, leur surface spécifique varié de 400 à 2000 m^2/g , ils sont non spécifique c'est-à-dire qu'ils sont capable d'adsorbé une grande diverse substance, ils ont aussi une taille des pores dans l'échelle de 1 à 4 nm, et une porosité interne de 0.4 à 0.8.[57]

Les matériaux premières qu'ils sont introduits dans la fabrication des charbons actifs sont d'origine organique, végétale ou minérale tels que: le bois, la tourbe, la noix de coco, les noyaux de dattes..., les résidus d'agriculture sont utilisé comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs.

La fabrication des charbons actifs passe par deux étapes fondamentales : la carbonisation et l'activation, qui permettent d'obtenir un charbon actif de bonnes caractéristiques. Toutes les propriétés de produit finale dépendent de la nature de matière première, ainsi les conditions de carbonisation, et aussi le temps et le type d'activation.

Les charbons actifs peuvent obtenir sous deux formes bien connus et plus utilisé: charbon actif en poudre CAP, charbon actif en grain CAG (figure I.5). Il existe d'autres formes de charbon actif qui ont des utilisations très limité comme les fibres de charbon actif. La différence entre CAG et en CAP est établie sous la base de critères granulométriques. Ils peuvent être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique. Tout ce qui précède fait les charbons actifs des adsorbants les plus fabriquées et les plus utilisées dans différents domaines d'industries, ex: La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...), et traitement de l'eau potables...etc.

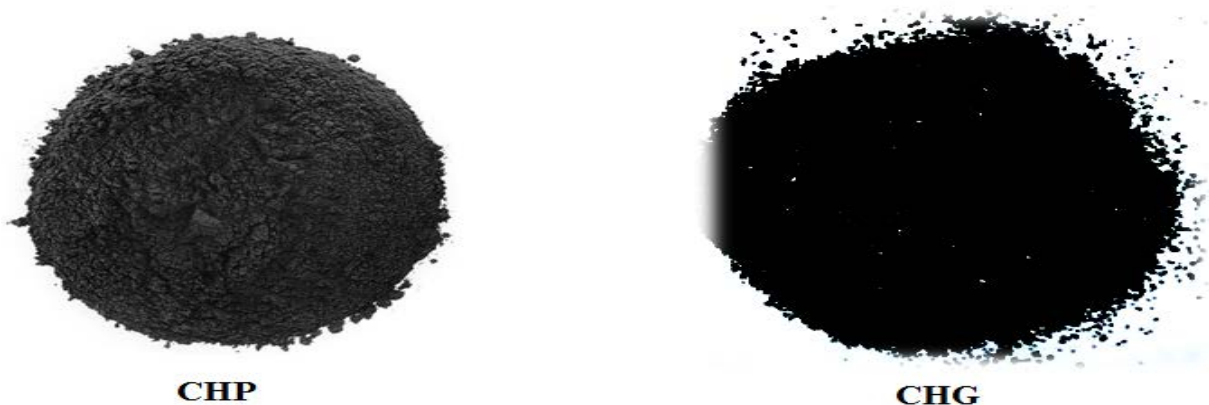


Figure (I.5): différent types de CHA.

B. La carbonisation:

La carbonisation ou la pyrolyse est une décomposition thermique appliquée sur la matière première à haute température dans l'intervalle de (400°C à 1000°C) dans un four sous vide, ou avec un courant continu d'un gaz inerte (ex: *azote*) [58], afin de minimiser le contact entre les produits carbonés et les produits volatils.

A partir de l'effet de chaleur les gaz volatils vont dégager, et par conséquent la substance restante va être plus riche en carbone.

Le but de la carbonisation est d'obtenir un produit fortement carboné, par le dégagement des gaz volatils et les hétéroatomes (*H*, *O*), mais sa structure poreuse reste très limitée, ce qui nécessite de procéder à l'activation pour développer la structure poreuse.

C. L'activation:

A pour but le développement de la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, élargir les pores créés durant le processus de carbonisation, et à créer les fonctions de surface (généralement *oxyde*) qui sont à l'origine des interactions entre les solides et les solutés adsorbés.

On distingue deux types d'activation: activation physique ou activation chimique.

a. Activation physique: l'activation physique consiste en une oxydation à haute température ($800-1000^{\circ}\text{C}$) par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés sont: l'air, la vapeur d'eau, ainsi que le dioxyde de carbone (CO_2), ou encore un mélange de ces gaz.

b. Activation chimique: met en jeu un agent chimique tel que le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou sulfurique, le KOH,...etc. Elle favorise la déshydratation puis une réorganisation structurelle à des températures comprises entre (400°C et 800°C), ces températures sont inférieures à celles du procédé physique.

Ces traitements d'activation ont pour but de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique.[59]

I.3.2.6. Les déchets forestiers et agricoles

La mécanisation a permis d'augmenter les récoltes et par conséquent la quantité des déchets d'origine végétale. Cependant, la nature et l'homme ont développé différentes voies pour leur transformation, leur décomposition et leur valorisation.

Les déchets forestiers et agricoles constituent un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs

[60] ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle. L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en composés organiques biodégradables, permettant leur valorisation éventuelle. D'une façon générale, les résidus agricoles et agroalimentaires sont utilisés pour l'alimentation animale voire humaine, comme amendement organique, comme source d'énergie, comme matériaux de constitution, etc. Cependant, il faut souligner qu'une grande partie de ces déchets n'est pas valorisée et souvent est abandonnée ou incinérée à l'air libre. Il semble donc intéressant de trouver de nouvelles voies pour promouvoir ces matériaux [61].

a. Aspect environnemental des déchets agricoles

La course à la productivité entraîne la pollution de l'environnement par les nitrates, les pesticides, etc. En effet, les déchets agricoles sont riches en matières organiques et leur rejet peut favoriser l'eutrophisation des cours d'eaux. Ainsi, les taux en nitrates et en phosphore sont déterminants dans l'eau de consommation. Les déchets agricoles, notamment les déchets d'élevage, contiennent des quantités importantes d'azote et de phosphore, qui peuvent contaminer les nappes phréatiques par l'eau de drainage. De plus, ils peuvent aussi dégrader la qualité de l'eau en augmentant sa teneur en COT, DCO et DBO. Le sol peut aussi être contaminé par la présence de certains métaux lourds dans les déchets agricoles suite à l'emploi de composés organo-métalliques comme les pesticides, les insecticides, etc. Enfin, les odeurs nauséabondes constituent un problème pour les habitants proches de ces sources de déchets.[62]

b. Composition chimique des déchets agricoles et forestiers

Les déchets agricoles sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les quatre éléments principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines, etc. Les composés minéraux (Ca, K, Mg, Na, Si, certains métaux lourds) représentent une faible proportion dans les déchets agricoles. Leur présence est néanmoins nécessaire pour le développement des plantes. Les substances inorganiques constituent les cendres d'incinération. Du fait de la diversité des déchets des espèces végétales, il n'est pas possible de donner une composition chimique type pour les déchets végétaux.[61]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I
ET L'INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. Hammami, S., *Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).*
2. M. Elkassimi, D.M., S. Abouarnadasse, H. Azizi, «*Elimination des colorants de l'industrie de textile par le charbon de bois*». *Proceeding de la 2^{ème} conférence Maghrébine de Génie des Procédés, 1998, 555-558.*
3. CHOWDHURY A K., S.A.D., BANDYOPADHYAY A, *Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, Clean, Vol 37, p581-591.*
4. POKHEL D., T.V., (2004). *Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, Science of the Total Environment, Vol 333, p37-58.*
5. I., A.Z.a.I., *Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. Process Biochemistry (2005): 3031-3044.*
6. Uddin, M.T., Islam M. A., Mahmud S. and Rukanu zaman M., (2009). *Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials 164 (1):53-60.*
7. Remade, F., *dictionnaire des sciences de l'eau, Paris (1998).*
8. Errais, E., *Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg, (2011).*
9. Oubagha, N., *Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par les matériaux naturels et synthétique, université Mouloud Mammeri – Tizi-Ouzou, (2011).*
10. al., S.G.e., *Optical properties of high quality InGaAs/InAlAs multiple quantum wells. Journal of Applied Physics 69(5): (1991). Pp.3219-3225.*
11. al., D.K.L.e., *The extraction and classification of dyes from cotton and viscose fibers, Forensic Science International, 50, Issue 1. (1991), pp. 23-35.*
12. Sundaram, N.K.e.M.M., *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study Dyes and Pigments 51. (2001). pp. 25-40.*
13. Elmalah, M.S.K.O.e.S., *Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. Rev. Sci. Eau, Vol. 2, (1997), pp. 233-248.*
14. Arqués, P., *La pollution de l'air: causes, conséquences, solution. Edi. Sud, Lyon. (1998).*

15. Lee, H.S.S.a.J.K., *Performance evaluation of electrocoagulation and electrodeewatering system for reduction of water content in sewage sludge. Korean J. Chem. Eng.*, 23(2), (2006). pp. 188-193.
16. Guivarche, Z., *traitement des polluants organiques par procédé électrochimique d'oxydation avancée «Electro-Fondon». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, université de Marne-La-Vallée, (2004).*
17. Arslan, I. et Balcioglu, A.I. (1999). *Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes : A comparative study. Dyes and pigments*, 43, 95-108.
18. Chun, H.e.W., Y., *Decolorisation and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. Chemosphere*, Vol. 39, N°12, 2107-2115.
19. Wang, Y., (2000). *Solar photocatalytic Degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension. Wat. Res. Vol. 34, N°3, 990-994.*
20. Tanaka, K., Padermpole, K. et Hisanaga, T., (2000). *Photocatalytic Degradation of commercial azo dyes. Wat. Res. Vol. 34, N°1, 327-333.*
21. Tang, W.Z.e.C., R.Z., (1996). *Discoloration Kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system. Chemosphere*, vol. 32, N°5, 947-958.
22. Weber, E.J.e.A., R.L., (1995). *Chemical-and sediment-mediated reduction of the azo dye disperse blue 79. Environ.*
23. Liu, R.e.T., H., (2000). *Oxydative decolorization of direct light red F3B dye at naturel manganese mineral surface. Wat. Res. Vol. 34, N°16, 4029-4035.*
24. Kang, S.F.C., H. M., (1997). *Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent. Wat. Sci. Technol.* 36 ; 215.
25. Deng, N., Luo, F., Wu, F., Xiao, M. et Wu, X., (2000). *Discoloration of aqueous reative dye solutions in UV/Fe^o system. Wat. Res. Vol. 34, N°16, 2408-2411.*
26. Kiriakidou, F., Kondarides, D.I. et Verykios, X.E., (1999) *The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo dyes.*
27. Li, X.Z.e.Z., M., (1996). *decolorization and biodegradability of dying wastewate treated by a TiO₂ –sensitized photo-oxidation process.*
28. Cooper, P., (1995). *Color in dye house effluent. Society of dyes and colourists.*
29. C.CARDOT, *"Les traitement de l'eau.procédés phisico-chimiques rt biologiques (cours et problèmes)". Edition Ellipses, 1999.*
30. ENCARTA, 2006.

31. T.A. Kurniawant, G.Y.S.C., W.-H. LO, S. Babel., *Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426. .
32. N. Senesi, Y.C., z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, *Editors, springer-Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90. .*
33. Colombani-Bosinco, S., « *Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption-réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux* ». Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1997.
34. Chenine, M., *Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012, p.9-10.*
35. R. Calvet, M.T., J.C. Arvieu, *Ann., Agron 31 (1980) 385-427.*
36. J., D., *Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat de 3ème cycle. Université de Poitiers (1988).*
37. S., S.M.a.C., *Active carbon . Manufacture properties and applications. Elsevier Publishing Company Amesterdam (1970).*
38. Crine, M., *Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau, V561(1993)3-19.*
39. *Degrémont Mémento technique de l'eau. 10^{ème} Edition (2005). Degrémont, Rueil-Malmaison.*
40. F. Meink, H.S., H. Kohschuter, *Les eaux résiduaires industrielles. (1977) 2 ème Edition Masson.*
41. al., T.K.e., *Adsorption isotherms of homologous alkyltrimethylammonium bromides on sodiummontmorillonite. J. Coll. Interf. Sci. (2003), 264, pp.14-19.*
42. C. Bliiefert, P., *Chimie de l'environnement, Paris, p. 3-12 (2001).*
43. Joseph, O., *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon (2009).*
44. Y. S. HO, G.M., *Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 (1998) 115-154. .*
45. al, L.L.e., *Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, Water Research 40 (2006) 735-743.*
46. Hameed, B.H., *Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 307 (2007) 45–52.*

47. A. AARFANE , A.S., M. El Krati , S. Tahiri , M. Monkade , E.K. Lhadi , M, *Bensitel Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants*, (2014).
48. Giles, C.H., , Smith, D., Huitson, A, 1974, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*, *J, Colloid ,Int, Sci*, 47 (3),755-765.
49. *Degrémont Mémento technique de l'eau. 10ème Edition* (2005). Degrémont, Rueil-Malmaison.
50. Laine, J., , Calafat, A., Labady, M, 1989, *Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated*, *Carbon* 27, 191–195.
51. A.ABOUZAID, (2001). *Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc*, p52-62.
52. Dore, M., *Chimie des oxydants de traitement des eaux* Ed Lavoisier, (1989)Paris.
53. al., G.-A.e., 2003.
54. Idir, A., *Utilisation des noyaux de dates pour l'élimination des ions Fe²⁺ en solution aqueuse*. 2016.
55. *Industrial alumina chemicals*, ACS Monograph. 184 (1986).
56. Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*, Academic Press.
57. F.BENAMROUI, *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister. université FERHAT ABBAS SETIF .P10 -12-13* (2014).
58. C.CREANGÃ, *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), mémoire de doctorat, INSTITUE DE TOULOUSE, P10-13-14*(2007).
59. Chenine, M., *Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012, p.9-10*.
60. S. Chow, S.E.C., R.W. Kennedy, L.J. Proter, H.E. Wahlgren, «*Properties and uses of bark*», *Proceeding of XVI IUFRO World Congress, Division V, 1976, 125-135*.
61. Mirghaffari, N., «*Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles*». *Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998*.
62. Tunney, H., «*Agricultural waste as fertilizers*», *In Handbook of organic waste conversion, Edité par Bemick Micheal W.M., Publié par Litton Education Publishing, Inc, 1 - 35*.

Chapitre 99:

Matériels & Méthodes

Expérimentale

II. METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre a pour but de présenter les différents matériaux adsorbants synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons. Nous avons utilisé les méthodes suivantes : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) les indices d'iode ainsi que les indices d'acidité et de basicité et les points isoélectriques ont été également déterminés.

II.1. Origine des matériaux bruts

Les matériaux bruts que nous avons testés sont issus de déchets d'agriculture. Il s'agit de pétiole du palmier dattier « *Phoenix dactylifera L* » connus sous le nom de Karnaf dans la région de l'oued. Ces matériaux ont été pris à l'état brut et modifier selon deux méthodes activation sans traitement thermique et activation avec traitement thermique pour produire du charbon actif.

II.2. Préparation des adsorbants

II.2.1. Activation des pétioles du palmier dattier 'karnaf activé'

Les pétioles du palmier dattier sont lavés à l'eau distillée plusieurs fois, puis séchée à l'étuve pendant 12 heures à 80°C. Ensuite elles sont mouluées et tamisées. On obtient après lavage avec de l'eau distillée, le premier échantillon qui est une poudre fine appelé « *K-0M* ». Ensuite cette poudre est traitée avec une solution de H_2SO_4 (0.3M) durant 5h sous agitation à température ambiante (25°C), puis lavée avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'on obtient le pH du dernier lavage=pH naturel (7), ensuite elle est séchée à l'étuve pendant 12 heures à une température de 80°C. On obtient ainsi le deuxième échantillon dénoté « *K-0.3M* », le troisième échantillon qui est appelé « *K-2M* ». est obtenu par un traitement de la poudre avec une solution de H_2SO_4 (2M) durant 5h sous agitation à une température ambiante (25°C).

II.2.2. Activation avec l'acide phosphorique 'charbon actif'

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons [1-3]. Pour cela, 10 g de karnaf brute ont été mélangés avec 20 g de la solution de H_3PO_4 (40 % en poids) et maintenus sous agitation pendant 10 h. Les mélanges sont mis à

l'étuve pendant 24 h à 110 °C. Le produit a été mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température 450 °C pendant une heure (1 h). Les produit obtenu est lavé avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le pH du surnageant devient 6,5 Le produits est ensuite séché à 110 °C pendant 24 h.[3]

II.3. Caractérisations des adsorbants préparés

II.3. 1. Détermination des fonctions de surface

A. Acidité de surface

L'acidité de surface est estimée en mixant 500 mg d'adsorbant avec 50 ml desolution *NaOH* 0.5 M dans un erlenmayer fermé. La suspension est agitée pendant 48 heures, filtrée et le reste de *NaOH* est titrée avec une solution de *HCl* 0.5 M.

B. Basicité de surface

La basicité de surface est déterminée en mixant 500 mg d'adsorbant avec 50ml de solution *HCl* 0.5 M dans un erlenmeyer fermé. La suspension est agitée pendant 24 heures, filtrée et le reste de *HCl* est titrée avec une solution de *NaOH* 0.5 M. Les expériences ont été refaites trois fois pour l'obtention de résultats fiables.

Le nombre de groupes acides a été calculé en se basant sur le fait que *NaOH* neutralise les groupements carboxyliques lac toniques et phénoliques et car. Le nombre des sites basiques a été déterminé à partir de la quantité de l'*HCl* qui réagit avec le kernaf

C. Indice d'iode

L'indice d'iode permet de mesurer le contenu des micropores d'un adsorbant. Selon cette méthode [4], on met 10 ml d'une solution d'iode 0.1N dans un erlenmyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur.

Ensuite on ajoute 0.05g du charbon actif à un erlenmyer qui contient 15ml d'une solution d'iode 0.1N avec agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose l'iode de 10ml de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon. L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$I_d = \frac{(V_b - V_s) \cdot N \cdot (126.9) \cdot (15/10)}{M}$$

Où :

($V_b - V_s$) : différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (ml

de thiosulfate de sodium 0.1N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l).

126.9 : la masse atomique d'iode.

M : la masse de l'adsorbant en (g).

D. Le pH de point de charge nulle (pH pzc)

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle[5]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 50 mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $\Delta pH = f(pH_i)$ où $\Delta pH = (pH_f - pH_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

II.3.2. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire de Génie des procédés de l'Université d'Éloued, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR 8400S Shimadzu utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm^{-1} .

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant[6]. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

II.4. Application des adsorbants préparés à l'élimination de colorant

II.4.1. Choix du colorant

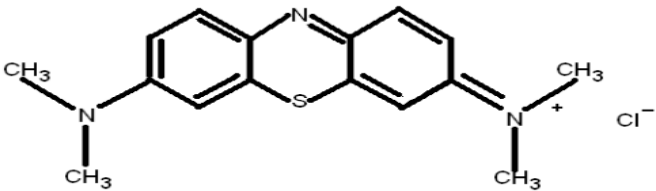
Le choix du colorant répond aux critères suivants: [7]

- Solubilité élevée dans l'eau,
- Tension de vapeur faible voire nulle,

- Analyse par spectrophotomètre *UV-visible*,
- Stabilité permanente.

L'ensemble des propriétés de *bleu de méthylène* est récapitulé dans le tableau (II.2).

Tableau (II.1): Caractéristiques physico-chimiques du *BM*.

<i>Nom Usuel</i>	<i>Bleu de méthylène</i>
Structure	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse Molaire	319 g.mol^{-1}
Solubilité dans l'eau	35.5 g/l
λ_{\max}	668 nm
Utilité	Textile
Tension de Vapeur	Faible

II.4.2. Préparation des solutions

Les solutions mères de *BM* (1g/l) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

II.4.3. Méthodes de dosage par spectroscopie *UV-Visible*

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre *UV 1800 (SHIMADZO)* piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

II.4.4. Etalonnage des solutions

Les courbes d'étalonnages qui sont représentées par la suite dans la partie annexe 1 ont été obtenues en mesurant par spectrophotométrie *UV-visible* les densités optiques (*DO*) en

fonction des concentrations des solutions aqueuses de *BM*. Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de 0.5 à 15 mg/l.

Dans tous les cas, nous obtenons des droites avec des coefficients de corrélation proches de 0.999. Ces courbes serviront à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de la loi de *Beer-Lambert*.

II.4.5. Protocoles expérimentaux

II.4.5.1. Influence du pH

Le *pH* joue un rôle important dans l'adsorption des polluants. Pour déterminer le meilleur *pH* nous faisons varier le *pH* de 3 jusqu'à 9. La masse des adsorbants, la concentration *BM* et le volume de la solution sont invariables. Le *pH* de la solution a été ajusté avec *NaOH* (0.1M) et *HCl* (0.1M).

II.4.5.2. Cinétique d'adsorption (temps de contact)

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Dans cette étude, on détermine les quantités fixées de l'adsorbat (*BM*) depuis sa mise en contact jusqu'à un temps d'équilibre, sous agitation et à température ambiante. Les échantillons ont été prélevés à intervalle de temps bien définis. Ensuite, la concentration de *BM* a été déterminée par spectroscopie d'adsorption *UV-visible*. La longueur d'onde pour le *BM* est de $\lambda = 668 \text{ nm}$ et les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads} = f(t)$.

II.4.5.2.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption:

- ∗ Le modèle de *pseudo-premier ordre*.
- ∗ Le modèle de *pseudo-second ordre*.
- ∗ Le modèle d'*Elovitch*.
- ∗ Le modèle de la *diffusion intraparticule*.

II.4.5.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat.

Dans une série d'erlenmeyers de 50 ml, on met une masse $m=25\text{mg}$ de chaque échantillon dans 25 ml de solution de *BM*. Les essais ont été effectués à la température ambiante de 25°C et *pH* égal à 7, sous une agitation fixe, la concentration initiale varie de 75 à 250 mg/l.

Le temps de contact a été pris égal à 120 minutes, au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est atteint. Les mélanges ont été filtrés ensuite analysés par *UV-visible* à une longueur d'onde ($\lambda=668\text{nm}$). Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads}=f(C_e)$.

Les modèles utilisés pour décrire le processus d'adsorption sont le plus fréquemment les modèles de *Freundlich* et de *Langmuir*.

Dans le chapitre suivant nous présenterons les résultats et discussions des méthodes de caractérisation des adsorbants préparées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

1. R. Baccar, M.S., J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez, *Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product*. *Chem. Eng. J.* 211 (2012) 310-317.
2. Liou, T.-H., *Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation*. *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 129–142. .
3. Y. Sun, Q.Y., B. Gao, L. Huang, X. Xu, Q. Li., *Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor*. *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 790-797. .
4. M. J. Ahmed, S.K.D., *Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons*. *Fluid Phase Equilibria*. 317 (2012) 9-14.
5. N. Wibowo, L.S., D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji, *Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption*. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 237-242. .
6. A.K. Kushwaha, N.G., M.C. Chattopadhyaya, *Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota**. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011) xxx, xxx-xxx. .
7. Baghriche, O., *Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et Rouge Congo) en solution aqueuse, thèse de magister, université Mentouri Constantine, (2005)*.

Chapitre 999:

Résultats & Discussions

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre nous présentons en premier lieu les résultats obtenus concernant la caractérisation des supports utilisés, par différentes méthodes physico-chimiques. Le but est de mieux comprendre le processus de rétention de colorant synthétique ensuite, nous présentons les résultats de l'élimination de *BM*.

Cette étude a été menée en fonction des paramètres suivants: temps de contact, la concentration, le *pH*. Mais avant toute mesure d'adsorption, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnages des densités optiques en fonction de la concentration à différentes valeurs de *pH* variant de 3 jusqu'à 9.

Les différentes courbes d'étalonnages présentées sur les figures de (I.1) jusqu'au (I.9) sont regroupées dans la partie annexe.

III.1. Résultats de caractérisation

III.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

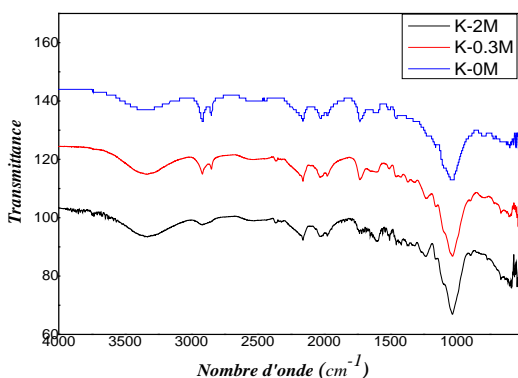


Figure III.1: spectre infrarouge des phases (K-0M, K-0.2M et K-3M).

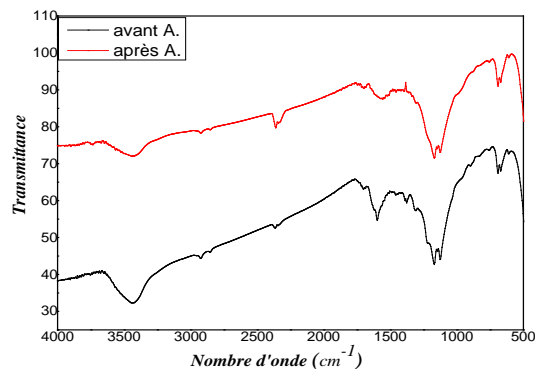


Figure III.2: spectre infrarouge de KA.

La figure (III.1) représente le spectre infrarouge du 'karnaf' brut (K-0M) et activé au deux concentration (K-0.3 et K-2M) respectivement montre qu'une bande moyennement intense et large comprise entre 3300 et 3600 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH (groupes carboxyliques, phénoliques ou alcools) et de l'eau adsorbée.

Les spectres montrent des bandes d'absorption comprises entre 2930 et 2850 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques nous

remarquons une augmentation légère de l'intensité de ces pics sur les spectres des phases activés.

La bande autour de 1620 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons $C=O$ des groupes quinone et carboxylate. La bande à 1130 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence de la liaison $C-O$ des groupes lactonique et phénolique. A 1620 cm^{-1} , est assignée la bande de vibration $C=C$ du cycle benzénique. Les bandes comprises entre 1000 et 1300 cm^{-1} sont assignées aux vibrations de déformations des liaisons $C-O$.

Les spectres d'analyse par infrarouge du charbon actif préparé avant et après adsorption du *BM* sont représentés sur la *Figure (III.2)*.

La large bande d'absorption comprise entre $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles $O-H$ (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée [7]. Elle correspond aussi aux vibrations d'élongation de $O-H$ de cellulose, pectine et lignine [19]. Nous constatons un élargissement de cette bande dans le spectre après adsorption du *BM* ce qui explique l'intercalation des molécules d'eau dans le charbon actif.

Les spectres d'IRTF montrent des bandes d'absorption comprises entre 2930 et 2850 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation de $C-H$ des molécules aliphatiques. Les bandes ($C-H$) à 2930 et 2850 cm^{-1} sont beaucoup plus faibles pour CA adsorbé et presque indétectables pour le charbon actif brut.

La petite bande vers 1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes $C=O$ (des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques), les spectres montrent également une bande à $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations d'élongation des liaisons $C=C$ de la structure oléfinique, les bandes comprises entre 1000 et 1350 cm^{-1} sont assignées aux vibrations des liaisons $C-O$ [7].

On observe une petite augmentation de l'intensité des pics (1740 cm^{-1}) du charbon Actif synthétisé ceci est due à l'adsorption du *BM*.

III.1.2. Caractérisation physico-chimique

III.1.2.1. Détermination du pH isoélectrique (pH_{zpc})

Les résultats obtenus de différentes phases ($K - 0 M$, $K - 0.3M$ et $K - 2 M$) sont présentés dans la figure (III.3).

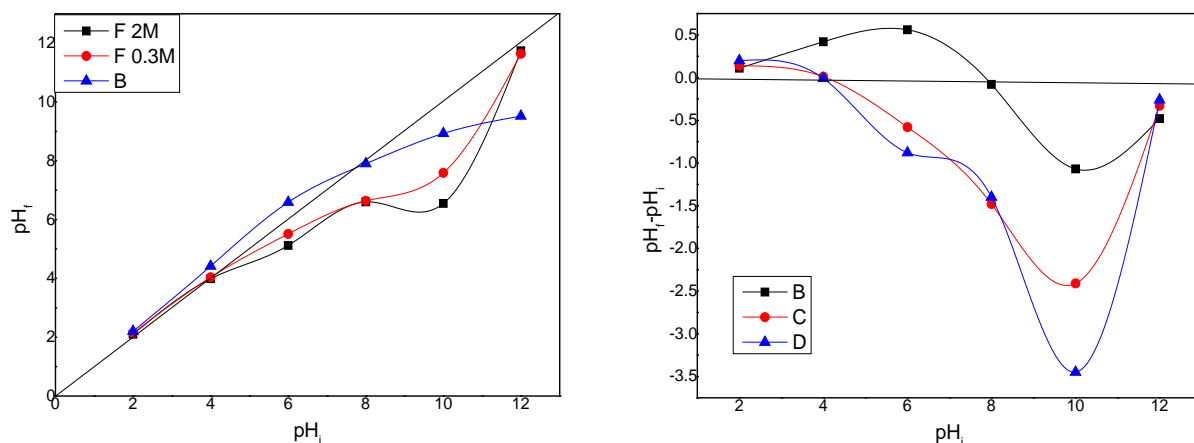


Figure III.3: point isoélectrique des adsorbants avant et après l'activation.

On observe que les valeurs de point isoélectrique de différentes phases ($K-0M$, $K-0.3M$ et $K-2M$) sont respectivement (7.83; 4.14; 4).

Si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ et le support devient un échangeur anionique ; par contre, si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et le support devient alors échangeur cationique.

III.1.2.2. Indice d'iode

L'indice d'iode (iodine number) est la quantité d'iode en mg adsorbée par 1g de l'adsorbant. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1: l'indice d'iode des phases ($K-0.3M$ et $3M$).

Echantillon	$K-0.3M$	$K-2M$
L'indice d'iode (mg/g)	30.456	85.536

III.1.2.3. Les fonctions des surfaces

La chimie de surface du matériau est résulte de la formation des groupes fonctionnels, ces groupes fonctionnels déterminent l'acidité ou la basicité du matériau. La détermination des propriétés acido-basiques de surface est très importante car leur intérêt dans l'adsorption, et surtout dans le cas de l'adsorption des molécules polaire ou molécules non polaire où l'effet de ces groupes devient grand.

Les résultats concernant les différents échantillons préparés à savoir sont représentés sur le tableau suivant:

Tableau III.2: résultats d'acidité et basicité des adsorbants.

Adsorbant	Acidité (m.éq g/g)	Basicité (m.éq g/g)
<i>K-0M</i>	$2.203 \cdot 10^{-4}$	$3.322 \cdot 10^{-4}$
<i>K-0.3M</i>	$2.329 \cdot 10^{-4}$	$3.519 \cdot 10^{-4}$
<i>K-2M</i>	$2.276 \cdot 10^{-4}$	$2.378 \cdot 10^{-4}$
<i>KA</i>	$2.336 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$

Nous remarquons que les résultats d'acidité sont proche de $2.3 \cdot 10^{-4}$ (m.éq g/g) pour tous les adsorbants, ainsi que pour les résultats de basicité et sont proche de $3.3 \cdot 10^{-4}$ (m.éq g/g).

III.2. Résultats de l'Etude d'adsorption du bleu de méthylène

III.2.1. Etude de l'effet de pH sur l'adsorption de BM

Le pH initial joue un rôle important dans le processus d'adsorption et particulièrement sur leur capacité, il peut changer:

- La charge de la surface de l'adsorbant.
- Le degré de l'ionisation de l'adsorbat et l'adsorbant.
- Le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Pour cette étude on ajoute 0.25 g de chaque adsorbant dans béchers d'une solution de BM 10 (mg/l) de concentration et 25 ml de volume, et des valeurs de pH de 2 jusqu' à 9, on ajuste le pH de la solution par l'addition de HCl et NaOH. Les béchers subi une agitation durant un jour.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (III.4).

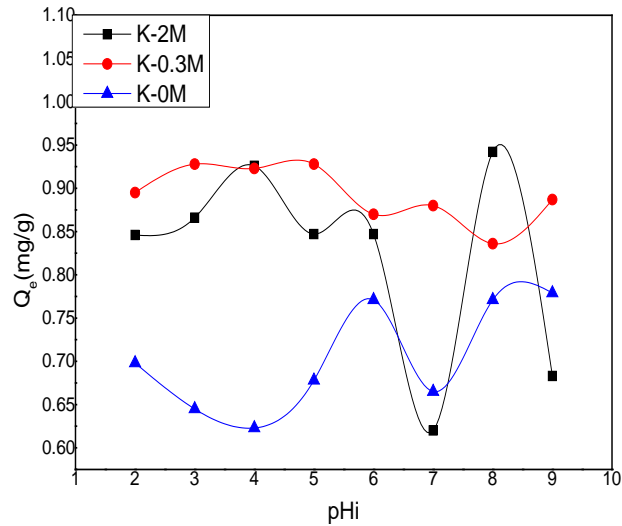


Figure III.4: effet du pH initial de la solution sur l'adsorption de BM.

Les résultats obtenus montrent que le pH le plus favorable pour les mesures d'adsorption sur les phases (K-0M, K-0.3M et K-2M) avoisine les valeurs de (4;5;9) respectivement.

III.2.2. La cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est importante pour le processus d'adsorption, elle nous permet de déduire le temps d'équilibre de l'adsorption.

Pour réaliser cette étude, l'adsorption de BM sur les échantillons (K-0.3M, K-2M et K-0M), et le KA, conduit dans différents intervalles de temps (0 jusqu'à 180min). On ajoute 0.25 g de chaque échantillon dans une solution 10 (mg/l) de BM, et 0.025 g de KA a été ajouté dans une solution 75 (mg/l) de BM. Les solutions mis en agitation pendant 24 h, et sont séparés par centrifugation.

Les résultats obtenus ont été tracés sous forme de courbe $Q_{ads} = f(t)$ et sont présentés dans la figure III.5 ci-dessous.

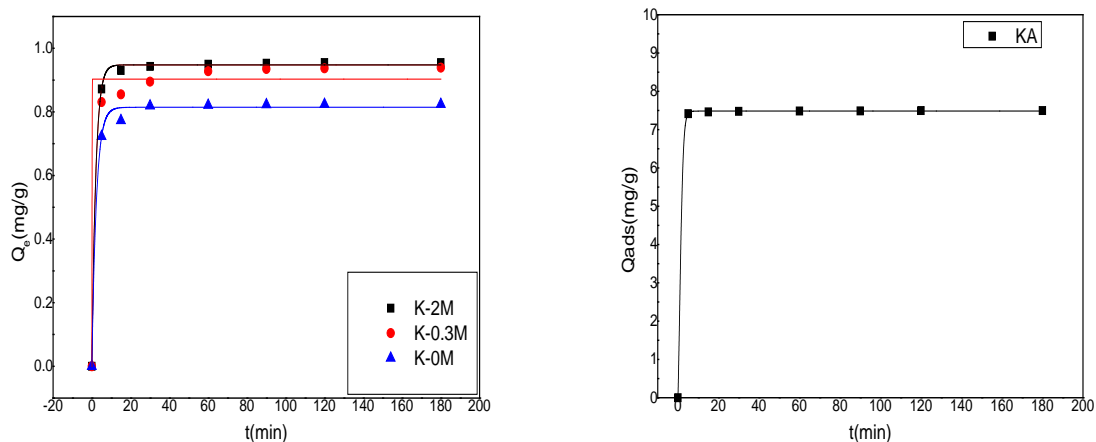


Figure III.5: Cinétique d'adsorption du BM sur les différents adsorbants.

L'allure des courbes décrit une forte adsorption rapide, et on remarque que l'équilibre d'adsorption est atteint après (10 min)

Ces résultats montrent qu'il y a grand affinité entre le *BM* et les surfaces des adsorbants.

L'allure générale des courbes est identique, elle est composée de deux parties:

1^{ère} étape de 5min à 30 min

Une adsorption rapide qui croît proportionnellement avec le temps de contact pour les deux différents adsorbants. On voit pour cette première période que les quantités adsorbées sur les phases (*K-0M*, *K-0.3M* et *K-2M*) sont plus faibles que celles du charbon actif.

2^{ème} étape de 30 min à 180 min

La vitesse d'adsorption devient faible pour tous les adsorbants et l'équilibre est atteint au bout de 180 min dont la quantité adsorbée pour charbon actif devient plus élevée que celle des phases (*K - 0 M*, *K-0.3M* et *K - 2 M*).

Notant que l'effet de la concentration de l'acide utilisé pour l'activation de 'karnaf' brut sur le processus d'adsorption de *BM* est moindre.

III.2.3. Isotherme d'adsorption:

L'isotherme d'adsorption exprime la relation entre la concentration de l'adsorbat et son degré d'accumulation sur la surface de l'adsorbant à une température constante.

Dans cette étude, nous avons suivi le même protocole expérimental adapté précédemment (*chapitre.II*) en faisant varier la concentration de *BM* de 75mg/l jusqu'à 250 mg/l pour l'adsorption sur le *KA*. Le temps de contact a été fixé à 180min, au bout duquel l'équilibre est atteint.

Les différents résultats obtenus sont consignés dans le *tableau III.4*, et la *figure (III.6)* représente les isothermes d'adsorption de *BM* sur le *KA*.

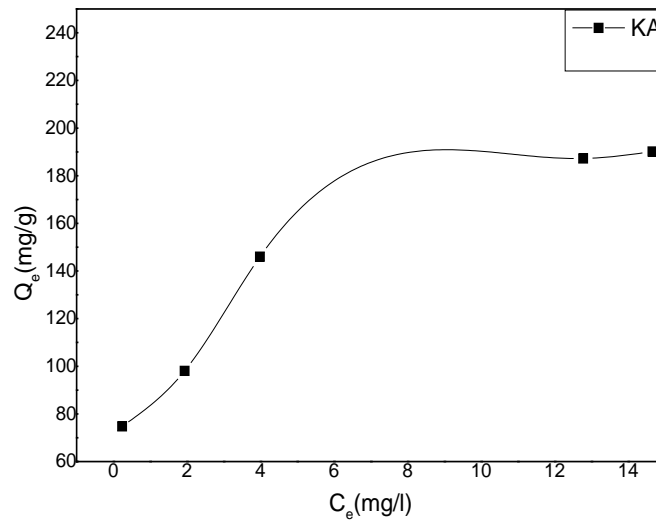


Figure III.6. : Isothermes d'adsorption de BM sur le KA.

La figure (III.6) montre que l'allure de la courbe montre que l'isotherme est de type-L selon la classification de Gilles.[1]. Cette courbe présente, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Dans ce cas, l'adsorption est de type monomoléculaire: le solide étant saturé lors du remplissage de la monocouche.

Ce type d'isotherme est caractérisé par une forte attraction entre l'adsorbant et l'adsorbant à travers des interactions d'échange cationique et l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.[2]

III.3. Modélisation des résultats

III.3.1. Modélisation de la cinétique

La modélisation de la cinétique afin de savoir la vitesse et les paramètres d'adsorption, et pour réaliser ceci, nous utilisons quatre modèles de cinétique sont :

- Le modèle de pseudo-premier-ordre.
- Le modèle de pseudo-second-ordre.
- Le modèle d'Elovich.
- Le modèle de la diffusion intra particulaire.

Les résultats obtenus sont représentés dans le *tableau (III.3)* dans lequel, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesses, les quantités adsorbées maximales théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 .

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.[1, 3, 4]

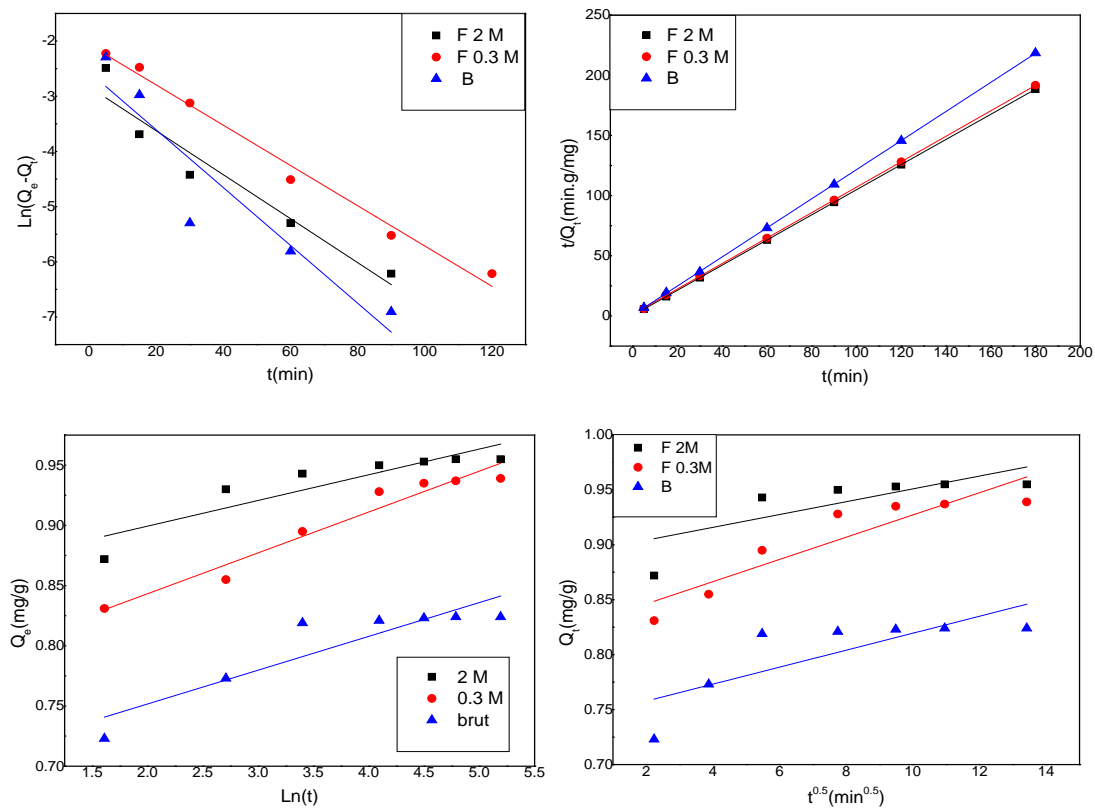


Figure III.7: courbes de modélisation de la cinétique d'adsorption sur les phases (K-0.3M, K-2M et K-0M).

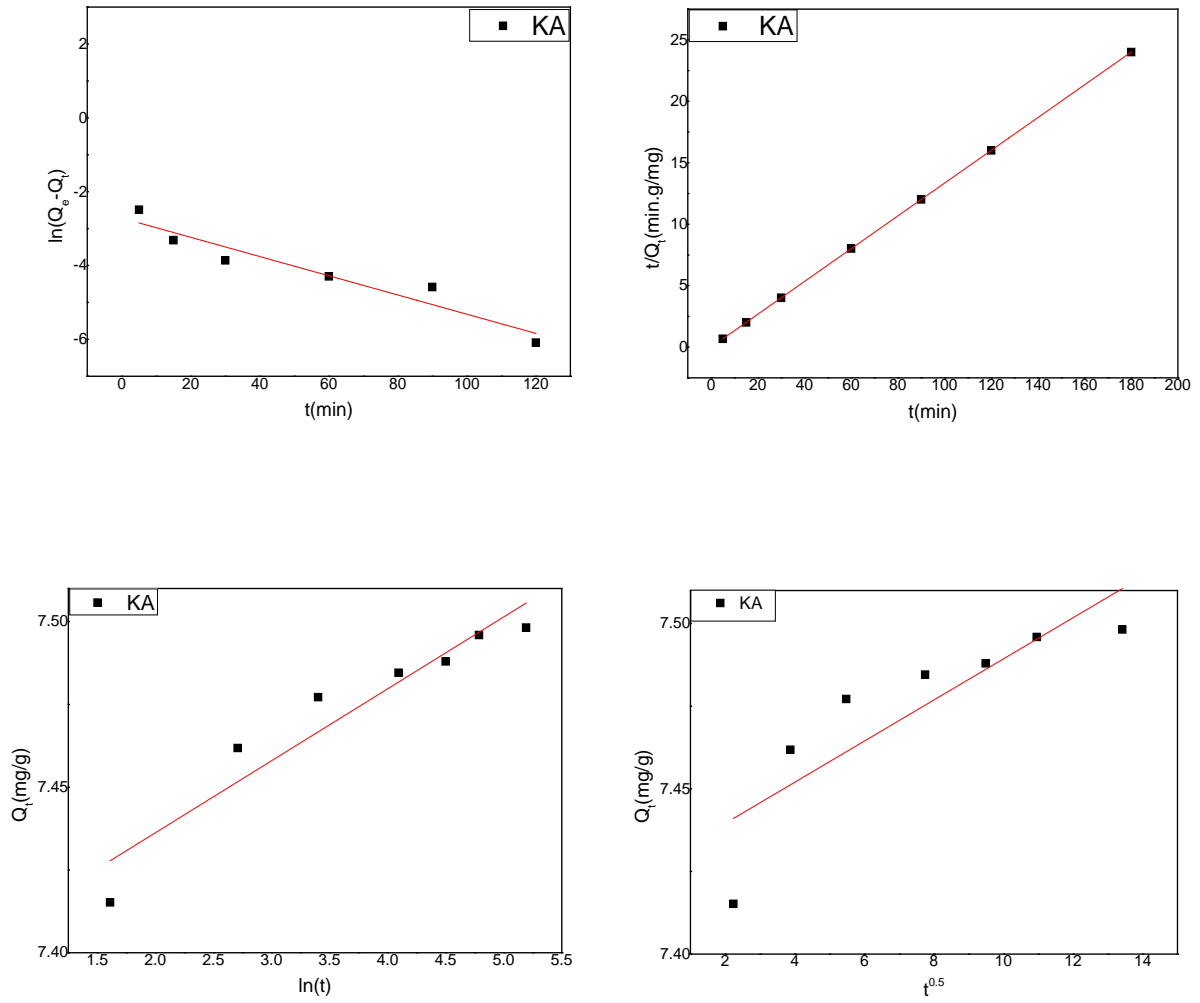


Figure III.8: courbes de modélisation de la cinétique d'adsorption sur le KA.

Tableau III.3: Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de BM sur les différents adsorbants.

$T(25^{\circ}\text{C})$	paramètres	K-2M	K-0.3M	K-0M	KA
	Q_{mexp} (mg/g)	0.955	0.939	0.824	7.498204
Le modèle du pseudo-premier ordre	K_1 (min^{-1})	0.03982	0.03647	0.05236	0.02603
	R^2	0.90879	0.98472	0.83145	0.90116
Le modèle du pseudo-second ordre	K_2 (g/mg.min)	2.253	1.174	0.535	1.422
	Q_e (mg/g)	0.958	0.946	0.828	7.502
	V_i (mg/g.min)	2.068	1.051	0.367	80.03
	R^2	0.99996	0.99998	0.99997	0.99999
Le modèle d'Elovich	α	$1.275 \cdot 10^{19}$	$2.46 \cdot 10^{11}$	$2.057 \cdot 10^{12}$	$2.49 \cdot 10^{149}$
	β (mg/g)	0.02134	0.03394	0.02807	0.02173
	R^2	0.77744	0.94193	0.79687	0.89373
Le modèle de la diffusion intra-particulaire	K_i	0.00583	0.01012	0.00772	0.00622
	R^2	0.52734	0.81012	0.55049	0.69266

Grâce aux résultats obtenus dans le *tableau III.3*, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.999$, donc nous pouvons considérer ce modèle est celui décrit mieux le processus d'adsorption de BM sur ces adsorbants.

III.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption:

Les modèles qui sont utilisés sont: le modèle de *Langmuir*, le modèle de *Freundlich*, le modèle de *Temkin*, le modèle d'*Elovich*, et le modèle de *DRK* (*Dubinin-kaganer-Radushkevick*) dont les équations définissant ces modèles ainsi que leurs transformées linéaires sont représentés précédemment dans le *chapitre I*.

Les résultats de la modélisation sont regroupés dans le *tableau (III.4)* et représentés sur la *figure (III.9)*.

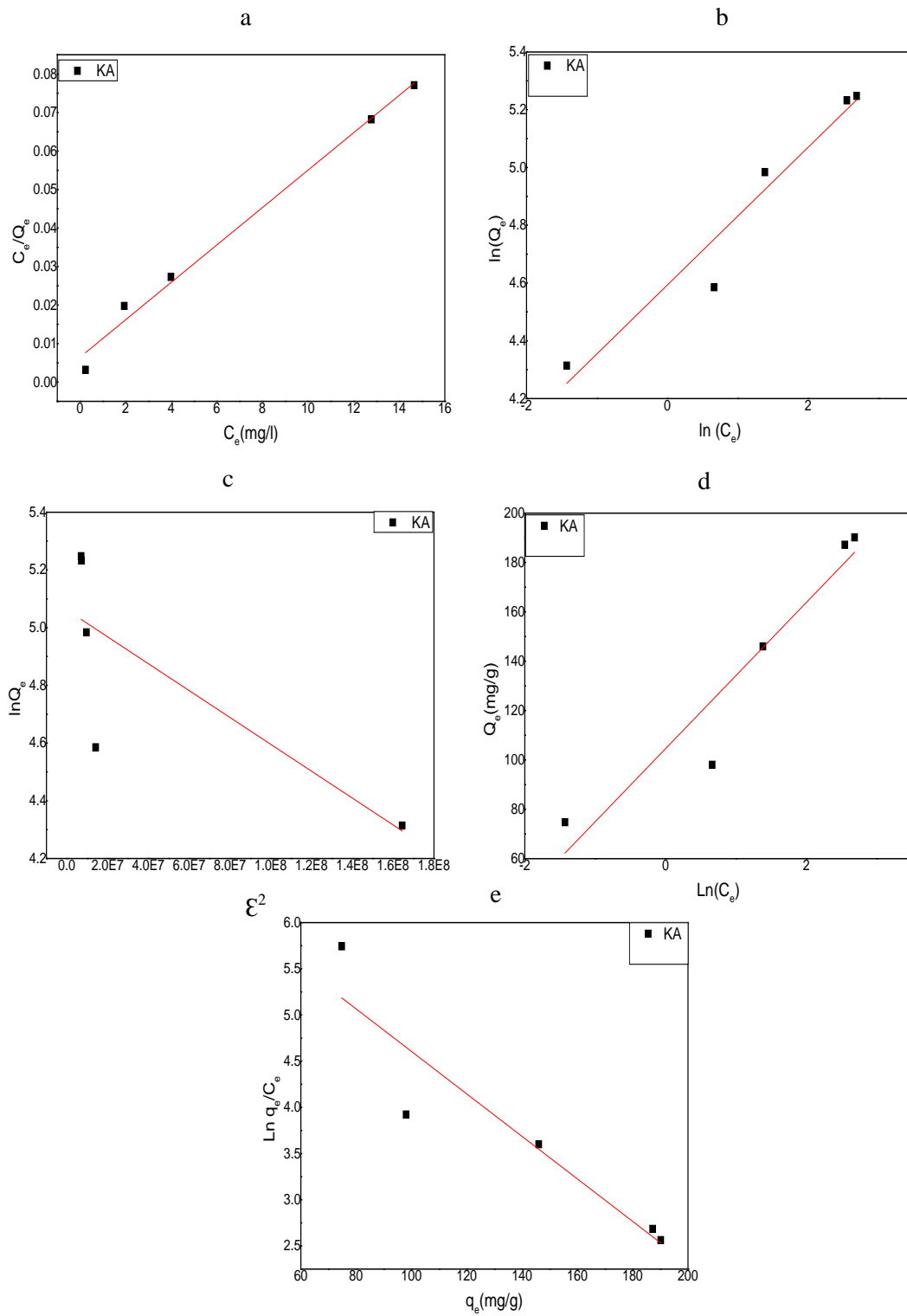


Figure III.9: Modélisations de l'isotherme d'adsorption de BM pour le KA
 (a): modèle de Langmuir, (b): modèle de Freundlich, (c): modèle de DRK
 d: modèle de Temkin, e: modèle d'Elovich.

Tableau III.4: Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de BM sur le KA

	Paramètres	KA
	q_{mexp} (mg/g)	190.1542
Le modèle de Langmuir	K_l (L/mg)	1.33
	q_{max} (mg/g)	156.25
	R^2	0.98785
Le modèle de Freundlich	K_f (mg/g)	98.85
	$1/n_F$	0.23863
	n_F	4.191
	R^2	0.92882
Le modèle de DRK	q_m (mg/g)	157.778
	β (mol ² /j ²)	-4.65764*10 ⁻⁹
	E (j/mol)	10.361*10 ³
	R^2	0.48907
de modèle Temkin	B	29.61722
	$\ln A$ (l/mg)	3.53167
	R^2	0.8854
Le modèle d'Elovich	K	1.2825*10 ⁻¹⁶
	q_{max}	43.49717
	R^2	0.82723

À partir des résultats obtenus, après la modélisation des isothermes d'adsorption (*Langmuir*, *Freundlich*, *Temkin*, *Elovich* et *DRK*), on observe que le coefficient de corrélation de *Langmuir* est le meilleur pour l'isotherme d'adsorption de KA.

L'isotherme est bien représentée par l'équation de Langmuir où la valeur de q_{max} exprimé en (mg/g) est proche à celle trouvé par l'isotherme d'adsorption.

Références bibliographiques du chapitre III

1. V.V.e. al., *Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials*, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 354–364.
2. Barka, N., *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté*, thèse de Doctorat, université Ibn Zohr - Agadir, (2008).
3. Hameed, B.H., *Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 307 (2007) 45–52.
4. J. P. Wang, H.M.F., H. Q. Yu, *Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber*. *J. Hazardous materials* 144 (2007) 200-207.

Conclusion

Générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Sous la demande croissante sur les adsorbants dans la protection de l'environnement, Il faut signaler la nécessité d'une étude approfondie dans la fabrication des adsorbants à partir de matières issues de déchets agricoles.

De grandes quantités de pétioles du palmier dattier '*kernaf*' dans l'Algérie sont brûlées chaque année sans intérêt, basé sur ceci, nous avons pensé à transformer ce matériau en adsorbant à moindre coût.

Cette présente étude avait pour objectif principal de chercher des matériaux de remplacement pour l'adsorption des colorants textiles ce travail vise la valorisation d'un résidu naturel et son application dans l'élimination par adsorption de *Bleu de Méthylène (BM)* contenus dans l'eau.

Les adsorbants qui sont utilisés pour l'élimination de *bleu de méthylène BM*, ont été préparés à partir des pétioles du palmier dattier '*kernaf*' par deux méthodes d'activation: activation chimique et thermique, et activation chimique seul.

- La première méthode:

L'activation chimique consiste à imprégner la poudre de '*kernaf*' dans l'acide H_3PO_4 (40 % en poids).

L'activation thermique consiste à calciner la poudre obtenue après lavage dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de $10^\circ C/min$ et maintenu à température $450^\circ C$ pendant une heure (1 h).

- La deuxième méthode:

Cette méthode consiste à imprégner deux échantillons de la poudre de '*kernaf*' dans l'acide H_2SO_4 (0.3M), et H_2SO_4 (2M).

Les adsorbants préparé ont été caractérisé par:

- ✓ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour connaître les groupements fonctionnels, nous avons mis en évidence les bandes de vibration qui confirment la présence des liaisons caractérisant les adsorbants, notamment celles qui correspondent aux vibrations des liaisons *O-H*, *C-H*, *C=O*, *C-O*, *C=C*. Ces liaisons montrent que les groupements fonctionnels existants à la surface de l'adsorbant sont principalement les fonctions hydroxyle (groupes carboxyliques, phénoliques ou alcools), lactonique, phénolique et cycle benzénique.

- ✓ La détermination du: points isoélectriques, les fonctions de surface et les indices d'iode.
- ✓ Le point isoélectrique des phases (*K-0M*, *K-0.3M* et *K-2M*) qui exprime l'électroneutralité est proche de (7.83; 4.14; 4), respectivement.
- ✓ l'indice d'iode les résultats varient suivant la nature de la biomasse et la méthode d'activation employée. Le meilleur résultat est obtenu pour (*K-2M*).

Les valeurs d'acidité et de basicité de surface sont faibles.

L'étude de l'adsorption de *BM* sur les adsorbants a été suivie en fonction des différents paramètres physico-chimiques tels que: le *pH*, le temps de contact et la concentration. Des études cinétiques ont été réalisées afin de suivre le processus d'intercalation de *BM*. Différents modèles mathématiques tels que (*Langmuir*, *Freundlich*, *DRK*, *pseudo premier-ordre*, *pseudo second-ordre*, *Elovitch* et *la diffusion intra particule*) ont été réalisés. Les principaux résultats de cette étude montrent que:

- Le *pH* le plus favorable pour les mesures d'adsorption sur les phases (*K-0M*, *K-0.3M* et *K-2M*) avoisine les valeurs de (4;5;9).
- Le temps d'équilibre a été estimé à 40 minutes dont la capacité d'intercalation la plus élevée de l'ordre de (0.955; 0.939;0.824 et 7.498 mg/g) a été trouvée pour les phases (*K-0M*, *K-0.3M* et *K-2M*) et le *KA* respectivement.
- La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle du *pseudo second-ordre* est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'intercalation de *BM* dans les phases (*K-0M*, *K-0.3M* et *K-2M*) et dans le *KA*. Dans ce modèle, les coefficients de corrélation sont proches de 0.99.
- La modélisation de l'isotherme a montré que le modèle de *Langmuir* est le modèle le plus favorable pour décrire l'isotherme d'adsorption de la *KA*.

Enfin, Il est intéressant d'élargir cette étude par des essais d'adsorption supplémentaires sur d'autres paramètres et de faire une étude comparative entre différents supports. En utilisant d'autres méthodes de caractérisation pour mieux contrôler la structure de nos adsorbants.

Annexe

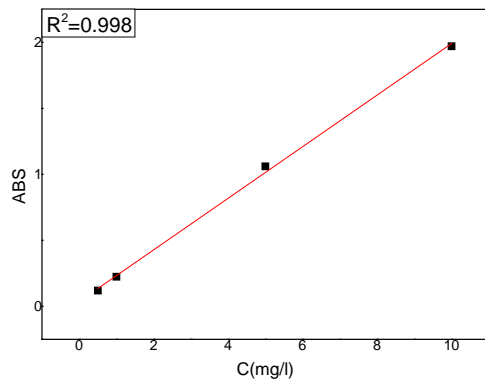


Figure I.1: courbe d'étalonnage. pH=2

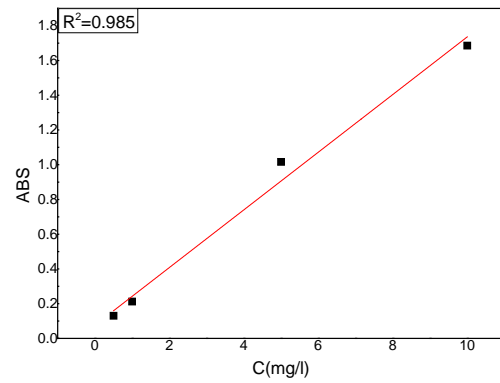


Figure I.2: courbe d'étalonnage. pH=3

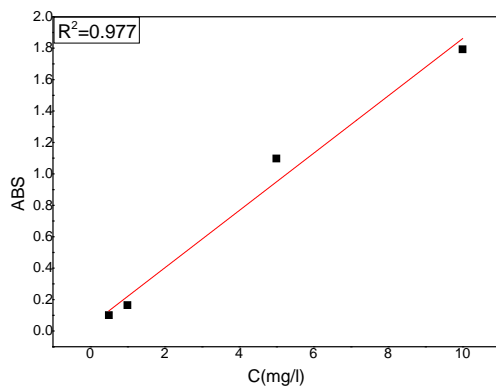


Figure I.3: courbe d'étalonnage. pH=4

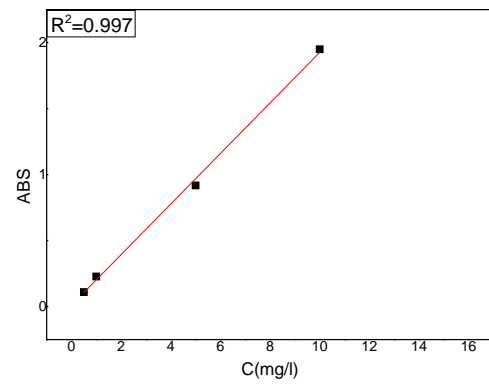


Figure I.4: courbe d'étalonnage. pH=5

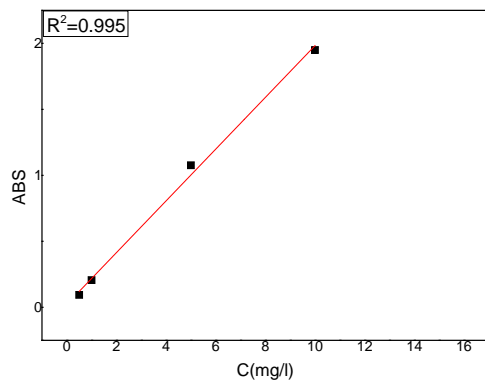


Figure I.5: courbe d'étalonnage. pH=6

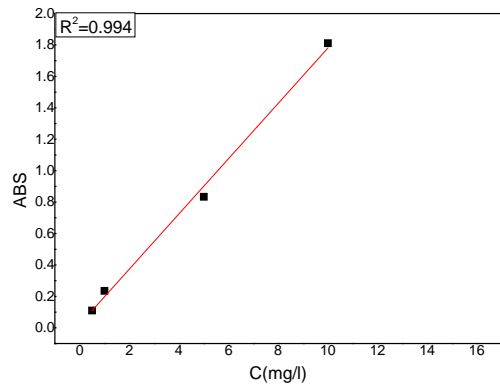


Figure I.6: courbe d'étalonnage. pH=7

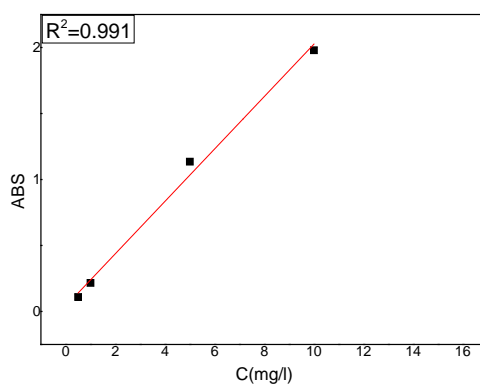


Figure 1.7: courbe d'étalonnage. pH=8

Tableau (I.1): Courbes d'étalonnage de Rouge Congo pour différentes valeurs de pH.

Concentration (mg/L)	Densité optique						
	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8
0.5	0.119	0.13	0.101	0.11	0.094	0.11	0.109
1	0.224	0.212	0.165	0.228	0.206	0.235	0.216
5	1.06	1.016	1.098	0.918	1.076	0.834	1.135
10	1.97	1.686	1.793	1.949	1.949	1.811	1.979

Résumé :

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins coûteux à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir de la biomasse.

L'objectif de cette étude étaient de chercher des matériaux de remplacement pour l'adsorption des colorants textiles ce travail vise la valorisation d'un résidu naturel et son application dans l'élimination par adsorption de Bleu de Méthylène (BM) contenus dans l'eau. Ce déchet naturel expérimenté est les pétioles de palmier dattier 'kernaf' qui rentrent dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants et bons marché, qui peuvent concurrencer les matériaux classiques : charbon, silicagel, alumine etc.

L'étude de l'élimination de bleu de méthylène sur les adsorbants préparés a été effectuée en fonction de plusieurs paramètres tels que: le pH, la concentration et le temps de contact Et l'analyse des résultats a été effectuées selon plusieurs modèles d'adsorption. Le matériau préparé présente une capacité d'adsorption du bleu de méthylène. Le potentiel du pétiole de palmier dattier traitée par H₂SO₄, un matériau abondant dans la nature peut être utilisé en tant qu'un matériau de remplacement pour l'élimination des colorants à partir des solutions aqueuses est donc confirmé.

Ces résultats sont prometteuses afin de choisir l'adsorbant le plus efficace et convenable pour la dépollution des eaux.

Mots clés: dépollution, adsorption, résidu agricultures, pétiole, colorant cationique, bleu de méthylène.

ملخص:

إن الطلب المتزايد على المازات المستخدمة في تنقية المياه المستعملة أدى إلى ارتفاع ثمنها مما دفع إلى البحث عن مازة أخرى ذو تكلفة أقل وفعالية ملموسة.

كان الهدف من هذه الدراسة هو البحث عن مواد مازة بديلة عضوية لغرض تثمينها واستعمالها في ادمصاص أزرق الميثيلين المذاب في الماء واخترنا من هذه البقايا عنق سيقان النخل (الكرناف) والذي يندرج تحت مجموعة السيليلوزيك المتوفرة وغير المكلفة والتي بإمكانها ان تنافس المازات التقليدية: سيليسكا جال، الالومينا، الفحم ... وقد اعدت الدراسة وفق معايير عديدة مثل: الاس الهيدروجيني (pH)، ومدة التلامس. النتائج المتحصل عليها بينت عنق السيقان ذو فعالية وذو ادمصاصية جيدة.

الكلمات المفتاحية: تنقية، ادمصاص، بقايا عضوية، عنق ساق النخلة، أزرق الميثيلين.

Résumé:

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins coûteux à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir de la biomasse.

L'objectif de cette étude étaient de chercher des matériaux de remplacement pour l'adsorption des colorants textiles ce travail vise la valorisation d'un résidu naturel et son application dans l'élimination par adsorption de Bleu de Méthylène (BM) contenus dans l'eau. Ce déchet naturel expérimenté est les pétioles de palmier dattier 'kernaf' qui rentrent dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants et bons marché, qui peuvent concurrencer les matériaux classiques : charbon, silicagel, alumine etc.

L'étude de l'élimination de bleu de méthylène sur les adsorbants préparés a été effectuée en fonction de plusieurs paramètres tels que: le pH, la concentration et le temps de contact Et l'analyse des résultats a été effectuées selon plusieurs modèles d'adsorption. Le matériau préparé présente une capacité d'adsorption du bleu de méthylène. Le potentiel du pétiole de palmier dattier traitée par H₂SO₄, un matériau abondant dans la nature peut être utilisé en tant qu'un matériau de remplacement pour l'élimination des colorants à partir des solutions aqueuses est donc confirmé.

Ces résultats sont prometteuses afin de choisir l'adsorbant le plus efficace et convenable pour la dépollution des eaux.

Mots clés: dépollution, adsorption, résidu agricultures, pétiole, colorant cationique, bleu de méthylène.

ملخص:

إن الطلب المتزايد على المازات المستخدمة في تنقية المياه المستعملة أدى إلى ارتفاع ثمنها مما دفع إلى البحث عن مازة أخرى ذو تكلفة أقل وفعالية ملموسة. كان الهدف من هذه الدراسة هو البحث عن مواد مازة بديلة عضوية لغرض تثمينها واستعمالها في ادمصاص أزرق الميثيلين المذاب في الماء واخترنا من هذه البقايا عنق سيقان النخل (الكرناف) والذي يندرج تحت مجموعة السيليلوزيك المتوفرة وغير المكلفة والتي بإمكانها ان تنافس المازات التقليدية: سيليسكا جال، الالومينا، الفحم ... وقد اعدت الدراسة وفق معايير عديدة مثل: الاس الهيدروجيني (pH)، ومدة التلامس. النتائج المتحصل عليها بينت عنق السيقان ذو فعالية وذو ادمصاصية جيدة.

الكلمات المفتاحية: تنقية، ادمصاص، بقايا عضوية، عنق ساق النخلة، أزرق الميثيلين.