

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

Université Saad Dahlab Blida -1-

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Master Chimie Organique



Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en :

CHIMIE ORGANIQUE

Thème :

**Préparation d'un Biochar et d'un Charbon Actif à base des déchets
agricole: application à l'adsorption des polluants organiques**

Présenté par :

M^{elle} .ABBAS ZINEB-MAROUA

M^{elle}. DIFALLAH NIHAD

Soutenu le 30/06/2022 : devant un Jury composé de:

Mr S.BOUMSSAADIA

Promoteur

Mr A.AIT YAHIA

Président

Mr CHOUATI

Examineur

Remerciements

Tout d'abord, Nous remercions ALLAH qui nous a donné le courage, la patience, la volonté et la santé durant toutes ces années et aussi pour terminer ce modeste travail.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à mon promoteur Dr. Selman Boumssaaidai pour le temps précieux qu'il nous a consacré, pour le fait de n'avoir ménagé aucun effort à mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury

(Mr.AIT YAHIA et Mr.CHOUATI)

d'avoir accepté de corriger et d'évaluer ce travail

Nous remercions également les enseignants du département de Chimie de l'université de Blida 1 (Mme.Salhi et Mme.Lilla) pour l'aide quelle nous ont a porté pendant notre cursus universitaire.

Ce mémoire n'aura jamais vu la lumière sans la contribution de tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin, par leur soutien moral et encouragements ou par l'appui acquisition de documents et de matériels nécessaires, en accès à l'information.

Enfin, on ne peut pas oublier de dire merci à nos parents pour leur compréhension, leurs sacrifices et leur patience.

Dédicace

ZINEB-MAROUA :

On dit souvent que : le trajet est plus important que la destination, lorsqu'on veut on peut. Les cinq ans d'études nous 'ont permis de bien comprendre la signification de ces deux phrases toute simple.

Avec une immense joie je dédie ce modeste travail :

Je le dédie particulièrement à ma très chère mère Meriem et mon père chéri Abderrahmane qui a tous sacrifié pour que je puisse étudier dans les meilleures, conditions et qui n'a jamais cessée de m'encourager durant toute ces longues années. Qu'Allah tu garde pour moi.

A ma chère sœur Khadidja

A mes chers frères Saïd et Abdelmoumen

A mess chères amies Nesrin, Nihad, Iman.

DIFALLAH NIHAD :

Je dédié cet ouvrage à mes parents FADILA et MOHAMED qui n'ont soutenu et en courage durant ces années d'étude, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance à mon frère CHAWKI et à mes sœurs FERIEL, LAMIA ET HOUDA

A tous mes amies qui mon toujours en courage MERIEM,ZINEB et EMEN et spécialement mon amie AMEL car elle était là pour moi.

A toute promotion Chimie organique 2022. MERCI d'être toujours là pour moi.

Résumé :

L'objectif de cette étude est la préparation d'un Biochar et d'un charbon actif à partir des déchets de palmier par le procédé de pyrolyse pour éliminer le 4-nitro phénol (4-NP) et le méthyle violet (MV) par adsorption.

Nous avons étudié les caractéristiques du Biochar et du charbon actif en déterminant le point de charge nulle PZC de fait de son importance. On a utilisé la spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible pour la quantification de méthyle violet et 4-nitro phénol avant et après adsorption.

Pour l'étude cinétique dans l'expérience avec une concentration initiale connue et masse de charbon connue nous étudions le processus d'absorption en fonction de temps par suivi la concentration de polluant restante dans la solution par rapport de la concentration initiale à différents moments. , par la courbe graphique nous indique des informations sur le mécanisme d'adsorption par l'ordre de modèle cinétique.

Le comportement d'adsorption à l'équilibre a été examiné par les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich (c'est l'étude de la quantité de produit absorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après obtention de l'équilibre d'adsorption, à une température fixée.).

L'étude a prouvé l'efficacité du biochar et du charbon actif pour éliminer les colorants et les polluants phénoliques.

الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير الفحم الحيوي والكربون من مخلفات نخيل الحدائق لإزالة صبغة الميثيل البنفسجي و4- نيترو فينول عن طريق الامتزاز.

نقوم بدراسة نقطة شحن صفر PZC اذ انها مهمة في دراستنا كما قمنا باستخدام مطياف الامتزاز بالأشعة فوق البنفسجية لتقدير الميثيل البنفسجي و4-نيترو فينول قبل وبعد الامتزاز.

نقوم بتثبيت تركيز ملوث وكتلة الفحم واخذ عينات مع مرور الوقت من اجل دراسة الحركية لعملية الامتزاز حيث تشير إلى معلومات حول آلية الامتزاز بالاعتماد على ترتيب النموذج الحركي.

كما تم فحص سلوك الامتزاز عند التوازن بواسطة نماذج متساوية الحرارة لكل من Langmuir و Freundlich (نقوم بتثبيت الوقت و تراكيز الملوث و تغيير كتلة الفحم).

حيث اثبتت الدراسة في الأخير فاعلية الفحم الحيوي والكربون المنشط في ازالة الاصباغ والملوثات الفينولية.

Resume:

The objective of this study is the preparation of a Biochar and an activated carbon from palm waste by pyrolysis process to eliminate 4-nitro phenol (4-NP) and methyl violet (MV) by adsorption.

We studied the characteristics of Biochar and activated carbon by determining the point of zero charge PZC because of its importance. UV-Visible adsorption spectrophotometry was used for the quantification of methyl violet and 4-nitro phenol before and after adsorption.

For the kinetic study in the experiment with a known initial concentration and known carbon mass, we study the adsorption process as a function of time by monitoring the concentration of pollutant remaining in the solution compared to the initial concentration at different times. , by the graphic curve indicates us information on the mechanism of adsorption by the order of kinetic modeling.

The isothermal models of Langmuir and Freundlich examined the adsorption behavior at equilibrium, (it is the study of the quantity of product absorbed per initial mass of adsorbent at the concentration remaining in the fluid phase after obtaining adsorption equilibrium, at a fixed temperature.).

The study proved the effectiveness of biochar and activated carbon in removing dyes and phenolic pollutants.

Liste des abréviations

Liste des abréviations

C_0 : Concentration initiale en soluté

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre dans la phase aqueuse

CAW : Charbon Actif Wachintonia

CBW : Biochar Wachintonia

FTIR : La spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier

HCl : Acide chlorhydrique

H₃PO₄ : Acide phosphorique

m_{ca} : Masse de charbon actif

MV : Méthyl violet

NaCl : Chlorure de sodium

Na OH : hydroxyde de sodium

Nm : Nanomètre

4NP : 4-Nitro phenol

pH : potentiel hydrogène

PZC : point de charge nulle

PPO : pseudo-premier ordre

PSO : pseudo-second ordre

Q_e : Quantité de soluté retenue à l'équilibre par le solide

tr / mn : Tours / Minute

V : Volume

<u>La liste des figures</u>
CHAPITRE I :
Figure I.1 : Formule chimique d'azoïque.
Figure I.2 : Formule chimique de l'anthraquinone.
Figure I.3 : Formule chimique d'indigoïdes [10].
Figure I.4 : structure chimique des colorants ortho nitro phénol [12].
Figure I.5 : structure chimique de C.I l'acide Red 27[14].
Figure I.6: Formule développée du Bleu Capri.
Figure I.7 : Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères 1:2.
Figure I.8 : structure chimique de C.I. Pigment Blue 15 [14].
Figure I.9 : structure chimique de colorante direct [21].
Figure II.1 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface.
Figure II.2 : classification des isothermes d'adsorbition selon Giles et al 1960.
Figure III.1 : Différentes structures du charbon actif vues au microscope électronique à balayage (MEB) (Djidel et al. 2011).
Figure III.2 : Réactions d'activation physique (Sedira, 2013).
Figure III.3 : Schéma général de fabrication des charbons actifs (Kania,2010).
Figure III.4: Différentes formes de charbon actif.
Figure III.5 : la Structure d'un charbon actif [13].
Figure III.6 : Structure poreuse de charbon actif [13].
Figure III.7 : les Groupements de surface du CA.
CHAPITRE II :
Figure II.1. Protocole de la préparation du Biochar BCW.
Figure III.1 : Protocole de la préparation de charbon actif CAW.
Figure IV.1. Déterminant de PZC du Biochar.
Figure IV.2. Déterminant de PZC du charbon actif.
FigureV.1: Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillon CB1 (Charbons actif préparé à partir noyaux des dattes pendant 1h à 650°C).
Figure V.2: Photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) du CB1 (Charbons actif préparé à partir noyaux des dattes pendant 1h à 650°C).
Figure V.3: Isotherme d'adsorption/désorption d'azote gazeux sur DPP-biochar à 77K et (b) sa distribution de la taille des pores.

CHAPITRE III :
Figure I.1. Structure du compose méthyl violeté MV et 4-Nitro phenol NP
Figure IV.1 : étalonnage de MV ($r^2=0.9956$).
Figure IV.2: étalonnage de NP ($r^2=0.98563$).
Figure V.1 : Cinétique d'adsorption NP sur charbon actif et bio char pour même concentration en NP. ($m=250\text{mg}$, $V=250\text{mL}$, $C=20\text{mg/L}$).
Figure V.2 : Cinétique d'adsorption MV sur charbon actif et bio char pour même concentration en MV. ($m=250\text{mg}$, $V=250\text{mL}$, $C=20\text{mg/L}$).
Figure V.3 : Modélisation Cinétique d'adsorption NP et MV sur charbon actif et bio char pour même concentration en NP et MV. ($m=250\text{mg}$, $V=250\text{mL}$, $C=20\text{mg/L}$).
Figure VI.1: Isothermes de l'adsorption du NP et du MV sur charbon actif et bio char, $m=25\text{mg/L}$, $V=25\text{ml}$, $V_{it}=250\text{tr/min}$, $5\text{mg/L} \leq \text{CBM} \leq 40\text{mg/L}$ et $5\text{mg/L} \leq \text{CVB} \leq 40\text{mg/L}$.
Figure IV.2: Modélisation Isothermes de l'adsorption du NP et du MV sur charbon actif et bio char, $m=25\text{mg/L}$, $V=25\text{ml}$, $V_{it}=250\text{tr/min}$, $5\text{mg/L} \leq \text{CBM} \leq 40\text{mg/L}$ et $5\text{mg/L} \leq \text{CVB} \leq 40\text{mg/L}$.

LA LISITE DU LES FIGURES ET LES TABEAUX

<u>La liste des tableaux</u>
CHAPITRE I :
Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [5].
Tableau II.1: Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Chitour.2004).
Tableau II.2 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier. 2007).
Tableau II.3 : Quelques propriétés physiques de certains adsorbants.
Tableau III.1 : Classification de la forme des charbons actifs (Kafack,2012).
Tableau III.2: Classification de porosité [13].
CHAPITRE II :
Tableau IV.1_ : les valeurs du pH initial et pH final du Biochar .
Tableau IV.2: les valeurs du pH initial et pH final du charbon actif.
Tableau V.1: Caractéristiques des charbons actifs(CB5) analysés par spectroscopie infrarouge (Ft-IR).
Tableau V.2 : Paramètres texturaux du DPP-biochar.
CHAPITRE III :
Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques du Méthyl Violet MV et du 4-Nitro phenol NP
Tableau V.1. De Modélisation d'adsorption par l'ordre 1 et l'ordre 2
Tableau VI.1 De Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich:

Sommaire.

Remerciement.

Dédicace.

Résumé.

Liste des abréviations.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale.

CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE

I. Introduction	2
I.1. Historique des colorants.....	2
I.2. Quelques dates importantes.....	2
I.3-Définitio des colorants.....	3
I.4.Classification des colorants.....	3
I.4.1.Classification chimique.....	4
I.4.1.1. Colorants azoïques.....	4
I.4.1.2. Colorants anthraquinoniques.....	4
I.4.1.3. Les colorants indigoïdes.....	4
I.4.1.4. Les colorants nitrés et nitrosés.....	5
I.4.2 Classification tinctoriale.....	5
I.4.2.1. Les colorants acides ou anioniques.....	5
I.4.2.2.Colorants basiques ou cationiques.....	6
I.4.2.3.Colorants à complexe métallique.....	6
I.4.2.4. Les colorants d'oxydation.....	7

SOMMAIRE

I.4.2.5. Les pigments.....	7
I.4.2.6. Colorants réactifs.....	8
I.4.2.7. Les colorants dispersés.....	8
I.4.2.8. Les colorants directs.....	8
I.5. Utilisation ET application des colorants.....	9
I.6. Toxicité des colorants.....	9
I.7. Procédés d'élimination des colorants.....	10
I.8. Adsorption des colorants.....	11
II. Adsorption.....	12
II.1. Définition de l'adsorption.....	12
II.2. Type d'adsorption.....	12
II.2.1. L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.....	12
II.2.2. L'adsorption chimique ou chimie-sorption.....	13
II.3. Cinétique d'adsorption.....	13
II.3.1. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO).....	14
II.3.2. Le modèle pseudo-second-ordre (PSO).....	14
II.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	15
II.5. Les facteurs Influençant d'adsorption.....	16
II.5.1. La températures.....	16
II.5.2 La concentration.....	16
II.5.3. Nature de l'adsorbant.....	16
II.5.4. Nature d'adsorbat.....	17
II.5.5. Polarité.....	17
II.5.6. Surface spécifique.....	17

SOMMAIRE

II.5.7.Le Ph.....	17
II.5.8. La temps de contacts.....	17
II.6. Isotherme d'adsorption.....	17
II.6.1.les différences types d'isotherme d'adsorption.....	18
a) isothermes de type S (dite sigmoïde).....	18
b) isothermes de type L (dite Langmuir).....	18
c) isothermes de type H (haute affinité).....	18
d) isothermes de type C.....	18
II.6.2. Modèles isotherme.....	19
a/modèle de Langmuir.....	19
b/Modèle de Freundlich.....	20
II.7.domaine d'application de l'adsorption.....	20
II.8.les adsorbants.....	21
II.8.1.Principe type d'adsorbant.....	21
II.8.2.les propriétés de quelque adsorbant.....	21
II.8.3.Les facteurs d'adsorbant.....	23
II.8.3.1. Les facteurs liés à l'adsorbant.....	23
II.8.3.2. Les facteurs liés à l'adsorption.....	23
II.8.3.3. Les facteurs extérieurs.....	23
II.9.Le charbon actif et l'adsorption.....	24
III. Généralités sur le charbon actif.....	24
III.1.Charbon actif.....	24
III.2. Fabrication du Charbon actif.....	24
III. 2.1. Activation physique.....	25
III. 2.2. Activation chimique.....	26

SOMMAIRE

III.3.Comparaison des deux procédés d'activation.....	27
III.4.Description ET propriétés des charbons actifs.....	27
III .4.1.Charbon actif en poudre (CAP).....	27
III.4.2.Charbon actif en grains (CAG).....	27
III.4.3. Charbon actif texture(CAT).....	28
III.5.Propriétés de charbon actif.....	29
III.5.1.Propriétés physiques Structure du charbon actif.....	29
III.5.2.Propriétés chimiques.....	30
III.6.Régénération du charbon actif.....	31
III.6.1.Régénération à la vapeur.....	31
III.6.2.Régénération thermique.....	31
III.6.3.Régénération chimique.....	31
III.6.4.Régénération biologique.....	31

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DU BIOCHAR ET DU CHARBON ACTIF

I. Introduction.....	32
II. Préparation de Biochar BCW.....	32
III .Préparation du charbon actif CAW (activation par H ₃ PO ₄).....	33
IV. Déterminant Le pH de point de charge nulle (pH _{pzc}).....	33
V. Caractérisation.....	35
V.1. Infrarouge.....	37
V.2. Microscopie Electronique à Balayage.....	38

CHAPITRE III : ADSORPTION DES COLORANTS

I. Introduction.....	41
II. Caractéristiques des colorants.....	41

SOMMAIRE

III. Préparation des solutions de colorants NP et MV.....	42
IV. La courbe d'étalonnage.....	43
V. Etude de Cinétique en fonction de la concentration initiale.....	43
V.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	45
V.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	45
V.1.2. Modèle du pseudo-second.....	45
VI. Etude d'isotherme en fonction du temps.....	47
VI.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	48
VI.1.1. Modèle de Langmuir.....	49
VI.1.2. Modèle de Freundlich.....	49
Conclusion générale.....	52
Références bibliographie.....	53



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus importantes de la planète, et avec le développement industriel et technologique, l'environnement est exposé à de grands problèmes et au chaos dû à la pollution.

D'où la préoccupation mondiale de préservation de l'environnement des déchets solides et dissous s'accroît. Cela a incité les industriels à trouver des techniques pour réduire et recycler ces déchets.

Pour réduire ces pollutions, il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques fiables, dont la valorisation des déchets et résidus végétaux (pelures de pommes, dattes, noyaux d'olives...) dans le traitement de l'eau de manière peu coûteuse.

Compte tenu de l'importance de l'eau pour les organismes vivants (hommes, animaux et plantes), la diminution notable du niveau d'eau douce nous oblige à la conserver, et parmi ces méthodes figure le traitement de l'eau par adsorption de charbon.

Les composés phénoliques et les colorants étant considérés comme des polluants organiques présents en grande quantité dans les rejets d'eaux industrielles et difficiles à traiter car ils ont une structure composée partielle qui les rend plus stables et difficiles à analyser et nécessitent des traitements spécifiques, mais les laisser dans l'environnement est considéré comme dangereux en raison de leur forte toxicité.

Le traitement de l'eau par adsorption sur charbon est l'un des moyens les plus utilisés et les moins coûteux, car le principe de l'adsorption est de piéger les colorants ou les polluants organiques au moyen d'une substance solide, à savoir le carbone dans nos travaux, qui est un matériau carboné poreux qui a une grande capacité d'absorption des liquides et des gaz. Le charbon joue également le rôle de catalyseur et le support du catalyseur qu'il dépend de leur porosité et de leur surface.

Et le but de notre travail est de fabriquer du charbon actif à partir de déchets végétaux pour traiter l'eau des polluants organiques (notamment les colorants).

Là où le premier chapitre présente des informations générales sur les colorants, leur définition et leur toxicité, on passe ensuite à la définition de l'adsorption, ses types et les facteurs les affectant, et on termine par un rappel sur le charbon actif.

Quant au deuxième chapitre, il présente la méthode de travail de préparation de charbon jusqu'à son utilisation dans le procédé d'adsorption en deux expériences cinétique et isotherme.

Et nous terminerons le travail par une conclusion générale.



CHAITRE I :
PARTIRE BIBIOGRAFIQUE

I. Introduction :

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et l'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants [1].

I.1. Historique des colorants :

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux, 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 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Le succès d'un colorant est lié à plusieurs facteurs tels que son prix de revient, sa gamme de couleurs, sa bonne tenue en application, sa facilité de mise en œuvre avec une bonne reproductibilité, sa force tinctoriale, etc.

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 [2].

William Henry Perkin était le premier avoir synthétisé un colorant (la quinine) dans un but médical. Cela a favorisé l'industrie de synthèse des colorants industriels [3].

I. 2. Quelques dates importantes :

- Egypte ancienne : utilisation de colorants naturels : coloration avec de la garance (rouge), de l'indigo et de la pourpre.
- Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.

16^{ème} siècle : Utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale)

- 19^{ème} siècle : Les colorants sont systématiquement étudiés chimiquement
- 1834 : Friedlieb Ferdinand Runge isole l'aniline à partir du goudron de houille. (L'aniline est à la base de la fabrication de certains colorants).
- 1856 : William H. Perkin synthétise la mauvéine la 1^{ère} grande usine de colorants synthétiques.
- 1862 : Johann Peter Griess synthétise les premiers colorants azotés par diazotation.

- 1869 : synthèse de l'alizarine (colorant rouge) par G. Graebe et G. Liebermann.
- 1876 : H. Karo obtient le premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène).
- 1878 : Synthèse totale de l'indigo par A. De Bayer.

I.3.Définition des colorants:

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène,... etc.).

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [4].

- Chromophores : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.
- Auxochromes : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{max} et l'intensité du maximum d'absorption.

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

Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [4].

I.4.Classification des colorants :

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, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [4 , 5].

I.4.1.Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement

Chromophore.

I.4.1.1. Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïquesymétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques (figure I.1) [6].

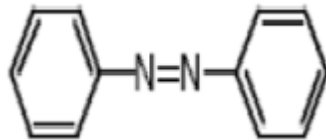


Figure I.1 : Formule chimique d'azoïque.

I.4.1.2. Colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (figure I.2) [7].

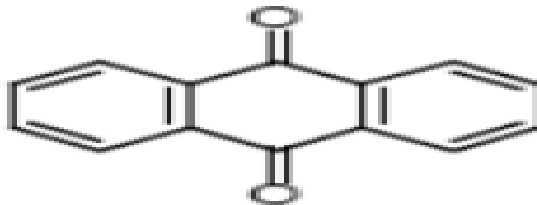


Figure I.2 : Formule chimique de l'anthraquinone.

I.4.1.3. Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [8-9]

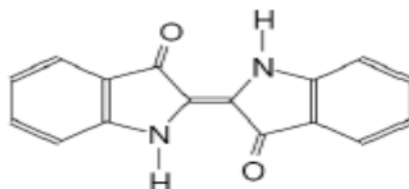


Figure I.3 : Formule chimique d'indigoïdes [9].

I.4.1.4. Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, de par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [10-12].

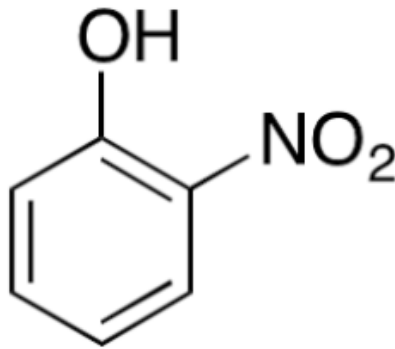


Figure I.4 : structure chimique des colorants ortho nitro phénol [11].

I.4.2 Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [8].

I.4.2.1. Les colorants acides ou anioniques :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelque fibre acrylique modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [10].

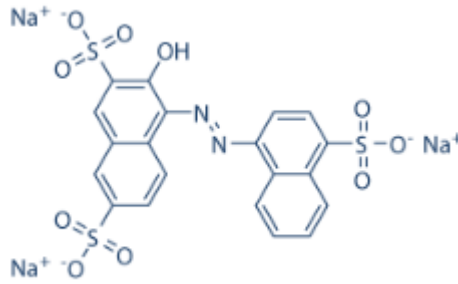


Figure I.5 : structure chimique de C.I l'acide Red 27[13].

I.4.2.2.Colorants basiques ou cationiques :

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes.

Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [14].

Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons Le Bleu Capri (figure I.6) [15].

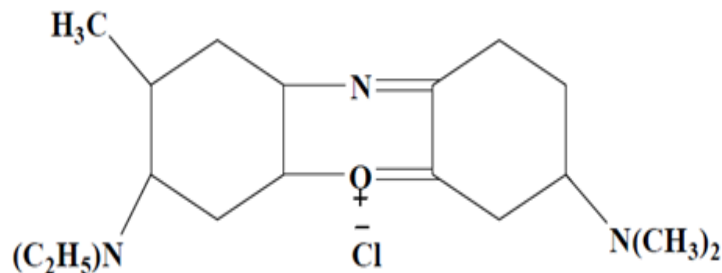


Figure I.6 : Formule développée du Bleu Capri.

I.4.2.3.Colorants à complexe métallique :

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés mordants. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée avant

teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [16].

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teinte à l'aide de colorants au chrome (voir section suivante) ou de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères 1:2 [16] et sa formulation représente dans la figure (I.7).

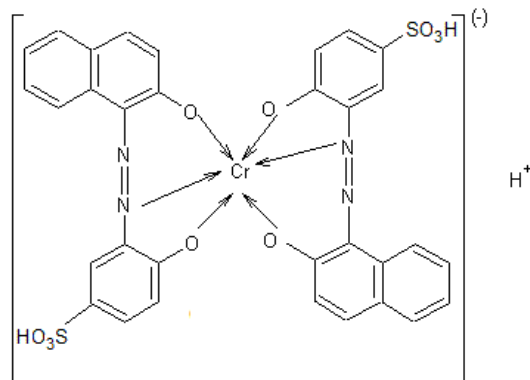


Figure I.7 : Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères 1:2.

I.4.2.4. Les colorants d'oxydation :

Ces colorants sont obtenus par imprégnation de la fibre avec certaines bases aromatiques, suivie d'oxydation.

Le noir d'aniline ($C_6H_5-NH_2$) est le plus important [17].

I.4.2.5. Les pigments :

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune Affinité pour les fibres textiles. Etant donnés ces caractéristiques, ils ne peuvent être appliqués qu'en le fixant à la surface l'aide d'un liant. Ils sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture [17].

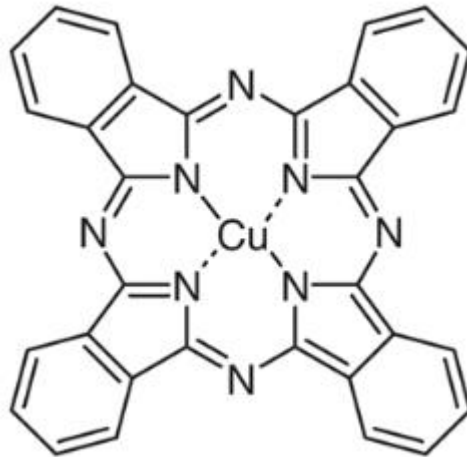


Figure I.8 : structure chimique de C.I. Pigment Blue 15 [13].

I.4.2.6. Colorants réactifs :

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [18].

I.4.2.7. Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersés dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [10].

I.4.2.8. Les colorants directs :

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

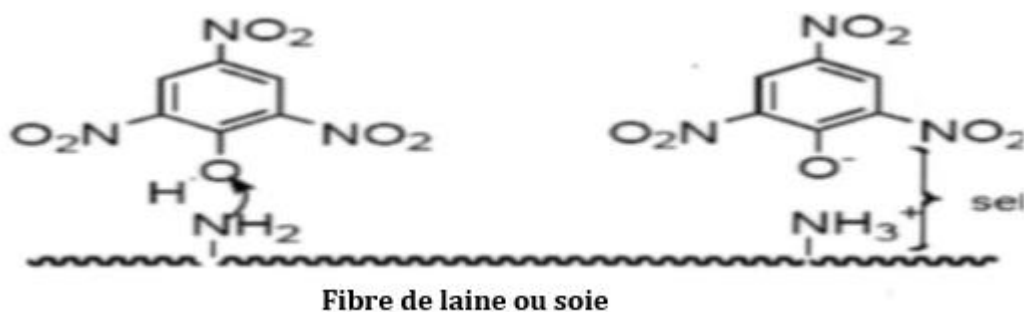


Figure I.9 : structure chimique de colorante direct [19].

I.5.Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médical...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier) [20].

I.6. Toxicité des colorants :

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux.

Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocifs pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l [21-22].
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement [22-23].
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la flore à partir de concentrations 1 mg/l [22].

Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (Sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes [21-24].

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [25].

I.7. Procédés d'élimination des colorants :

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après [26], se divisent en trois types :

a) Physico-chimique :

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

b) Chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂SO₄),
- Méthode compleximétrique
- Résine échangeuse d'ions.

c) Biologique :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

I.8. Adsorption des colorants :

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption [27].

II. Adsorption :

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 « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir, 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 » [28], [29].

II.1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique, est un phénomène de surface, de nature physique ou chimique se déroule à l'interface adsorbat/adsorbant, les molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Ce phénomène s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface d'adsorbant se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores [30].

L'interprétation de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption,
- Les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique,
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution [31].

II.2.Type d'adsorption :

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [31,32].

II.2.1. L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals :

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouches. Cette physisorption est le résultat d'interactions physiques non-spécifiques (forces de Van der Waals : forces de dispersion de London, forces de polarisation de Debye et force d'orientation de Keesom) et d'interactions spécifiques comme les forces électrostatiques pour les adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou présentant des groupements de surface (charbons). Résultant donc de forces intermoléculaires de faible

énergie (inférieure à 40 kJ.mol⁻¹), elle est réversible et généralement peu spécifique, les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant [33].

II.2.2. L'adsorption chimique ou chimie-sorption :

L'adsorption chimique résulte d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui se traduit par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption : comprise entre 100 et 400 kJ.mol⁻¹. Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif. Lors de la chimisorption, la présence de liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [33].

Le tableau II.1 : regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Temperature du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

Tableau II.1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Chitour.2004).

II.3. Cinétique d'adsorption :

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

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces charbons actifs dans le domaine d'adsorption [34].

Nous avons adopté deux modèles de cinétique : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO).

II.3.1. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO) :

L'expression est donnée par Lagergren [34] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Où :

q_e Et q_t : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t.

K_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}).

t : temps de contact en (min).

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

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

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 [35].

II.3.2. Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) :

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [36] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)$$

Où :

q_e Et q_t représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement.

K_2 est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn).

t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$q_t = \left(\frac{k_2 q_e^2 t}{k_2 q_e t + 1} \right)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

$h = k_2 q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min).

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

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [35].

II.4. Description du mécanisme d'adsorption :

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la Phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la figure II.1.

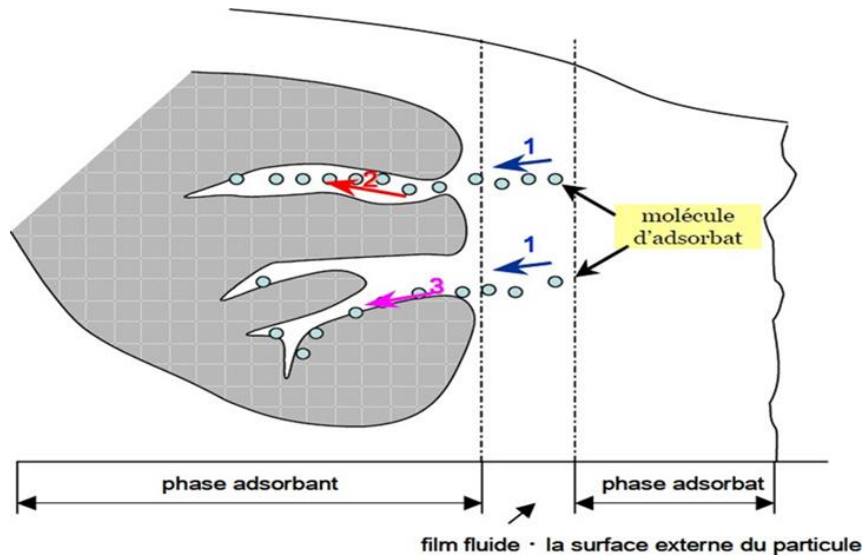


Figure II .1 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface.

II.5.Les facteurs Influençant d'adsorption :

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [37].

II.5.1.La températures :

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [38].

II.5.2 La concentration :

Plus la concentration du substrat est élevé plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante [39].

II.5.3.Nature de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée [40].

II.5.4.Nature d'adsorbat :

Moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée. L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues. La porosité est liée à la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [41].

II.5.5.Polarité :

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat [42].

II.5.6.Surface spécifique :

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse.

Elle est exprimée en (m^2/g) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [43].

II.5.7.Le pH :

Le pH du milieu est un facteur influençant à la fois sur, la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Pour cela, il est considéré comme l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorptions. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides. [44]

II.5.8. La temps de contacts :

La vitesse d'adsorption est généralement rapide au début du processus, et elle devient ensuite plus lente, puisque le taux maximal de l'adsorption est généralement atteint après un court temps du contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. [45].

II.6. Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbé par masse initiale d'adsorbant (q) à la concentration restant en phase fluide après obtention de l'équilibre d'adsorption (C_e). Chaque point d'une isotherme est obtenu expérimentalement avec la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

Où

q_e : est la quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mg/g).

C_e : est la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mg/L).

C_0 : est la concentration initiale de l'espèce (mg/L).

V : est le volume de solution introduit au départ (L).

m : est la masse de charbon f g).

L'intérêt de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbât est multiple.

Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement du lit fixe d'adsorbant, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches,

Interactions latérales entre molécules ou non [45].

II.6.1.les différences types d'isotherme d'adsorption et surtout l'interaction adsorbant/adsorbât :

Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes [46] :

a) isothermes de type S (dite sigmoïde) : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

b) isothermes de type L (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbât sont orientées à plat.

c) isothermes de type H (haute affinité) : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

d) isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

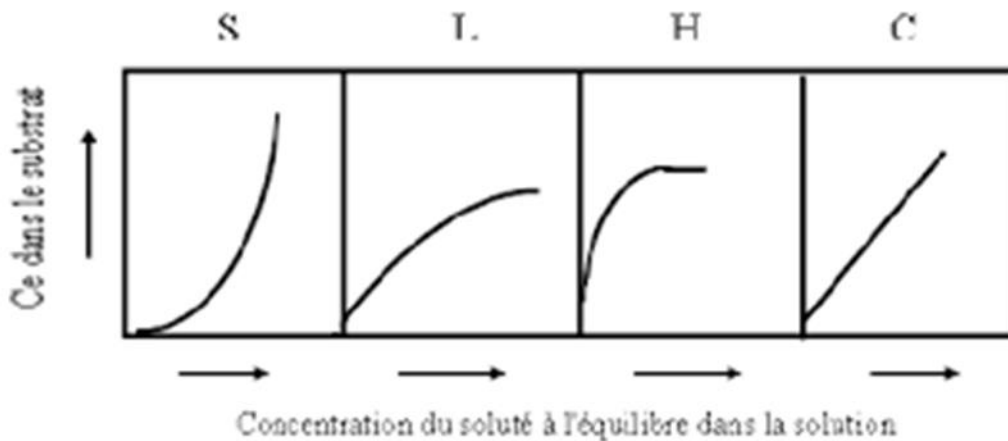


Figure II.2 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al 1960.

II.6.2. Modèles isotherme :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant et à une température donnée.

a/modèle de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes ;

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, de l'adsorbant (adsorption localisée)
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée,
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules) [47-50].

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$Q_e = \frac{Q_{max} K C_e}{1 + K C_e}$$

- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l),
- Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),
- K_L : est une constante dépendant de la température qui décrit l'énergie d'adsorption. Cette constante de Langmuir donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus K_L est élevée plus l'affinité est forte.

- Q_{\max} : est la quantité maximale pouvant être adsorbée en monocouche par unité de masse de solide (mg/g), et correspond donc à une occupation totale des sites d'adsorption.

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} C_e + \frac{1}{Q_{\max} K_1}$$

b/Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat. Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

- K_f et n : constantes caractéristiques respectivement cinétiques et de l'efficacité d'adsorption d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.
- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique est favorable.

Les paramètres K_f et n sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\log Q_e = f(\log C_e)$.

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

II.7.Domaine d'application de l'adsorption :

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [51] :

- Séchage ;
- Traitement des huiles ;
- Traitement des gaz ;
- Industrie textile ;

- Décoloration et traitement des eaux.

II.8.Les adsorbants :

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [52].

II.8.1.Principaux types d'adsorbant :

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau II .2.

Tableau II .2 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [53].

Adsorbants	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Talles des pores (nm)	porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

II.8.2.les propriétés de quelque adsorbant :

Quelques propriétés physiques de certains adsorbants sont regroupées dans le tableau 2 ci-dessous [54].

Tableau II.3 : Quelques propriétés physiques de certains adsorbants

Nature	Porosité interne (%)	degré de vide externe (%)	masse volumique ρ (g/cm ³)	surface spécifique (m ² /g)
alumine activée	30-40	40-50	0,72-0,88	200-300
Tamis Moléculaire	45-55	35	0,65-0,70	60-700
charbon actif	55-75	35-40	0,16-0,48	600-1400
Magnésie	75	45	0,4	200
silica gel	70	40	0,4	320

Le choix de l'adsorbant est gouverné par sa capacité et sa sélectivité vis-à-vis des corps à séparer. La sélectivité d'un adsorbant est la conséquence de différences d'équilibre de sorption des différents adsorbats dans le cas de la séparation thermodynamique ou la conséquence de la différence de cinétique de transfert de matière dans le cas de la séparation cinétique.

II.8.3. Les facteurs de l'adsorbant :

II.8.3.1. Les facteurs liés à l'adsorbant :

- La granulométrie influence la cinétique d'adsorption ainsi que l'accessibilité aux pores.
- L'indice d'iode est un indicateur global de la capacité d'adsorption vis-à-vis des petites molécules. Il s'agit de la masse de diode (en g) capable de se fixer sur les instaurations de 100g de matière. Plus il est élevé, plus grande sera la capacité du charbon.

II.8.3.2. Les facteurs liés à l'adsorption :

- La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.
- L'augmentation de la masse moléculaire accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores, donc cela va diminuer le nombre de sites possibles de façon conséquente.
- La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable. De même pour la répartition des charges de façon homogène, par opposition aux molécules dont la charge est concentrée sur un atome.

II.8.3.3. Les facteurs extérieurs :

Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption.

II.9. Le charbon actif et l'adsorption :

Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisés pour enlever seulement les différents types de colorants [55-59] mais sont également employés pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les ions en métal [60-62], les phénols [63-65], les hydrocarbures chlorés [66], les substances humiques [67], les composés organiques qui causent le goût et l'odeur [68,69]...etc.

Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour enlever la couleur et d'autres polluants des pertes de textile.

Il y a plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture.

III. Généralités sur le charbon actif:

III.1. Charbon actif:

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toute matière première organique qui contient du carbone, est à priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Une fois, ces matières premières sélectionnées, elles sont activées physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active [70].

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [71].

Le charbon actif est un adsorbant physique [72] non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée par des macropores et majoritairement par des micropores et des mésopores, comme représenté sur la (Figure III.1) [72]



Figure III.1 : Différentes structures du charbon actif vues au microscope électronique à balayage (MEB)

III. 2. Fabrication du Charbon actif :

Le charbon est un matériau peu coûteux, il peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matières inorganiques [73].

Il est obtenu par pyrolyse de différents composés organiques : bois, coques de fruits (noix de

coco), noyaux de fruits, bambous, charbon, lignite, tourbe et résidus pétroliers. Depuis quelques années, de nombreuses études ont pour objectif la fabrication de charbon actif à partir de déchets : on peut citer, par exemple l'utilisation des résidus de la fabrication du café [74] ou les boues activées. L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et devalorisation des déchets [75].

Le principe de fabrication des charbons actifs réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone. La carbonisation (ou pyrolyse) transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte [76].

Les matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes : la carbonisation (pyrolyse) et l'activation. La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les matériaux autres que le carbone sont éliminés. L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres [76].

La préparation des charbons actifs passe nécessairement par des étapes préliminaires (collecte, broyage, granulométrie, ...). Ces opérations sont suivies d'une étape d'activation et de pyrolyse (carbonisation de la matière) et enfin des traitements supplémentaires ou de purification du produit obtenu (lavage, séchage, stockage...) [77].

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation. Pour cela, il existe deux méthodes d'activation [78].

III. 2.1. Activation physique :

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (750 à 1000°C) [79] à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions :

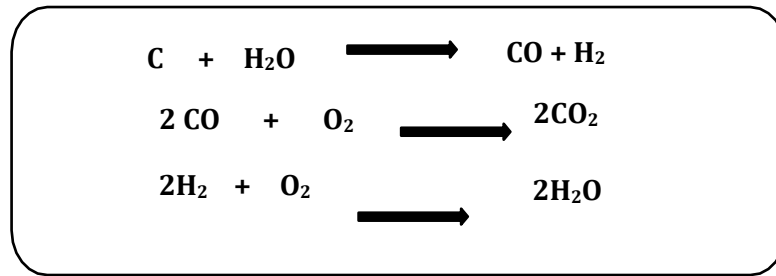


Figure III.2 : Réactions d'activation physique [78].

Le contrôle de la température est un paramètre important car au-dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits) [78].

III. 2.2. Activation chimique :

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou la potasse et l'acide nitrique. Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C [79].

La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Cette voie d'activation montre que la taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. De plus, ces charbons actifs présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale par l'adsorption de grosses molécules. Néanmoins, les charbons activés chimiquement gardent généralement des traces de l'agent responsable de l'oxydation de surface (phosphore, soufre, zinc, cuivre, potassium) [78].

III.3.Comparaison des deux procédés d'activation:

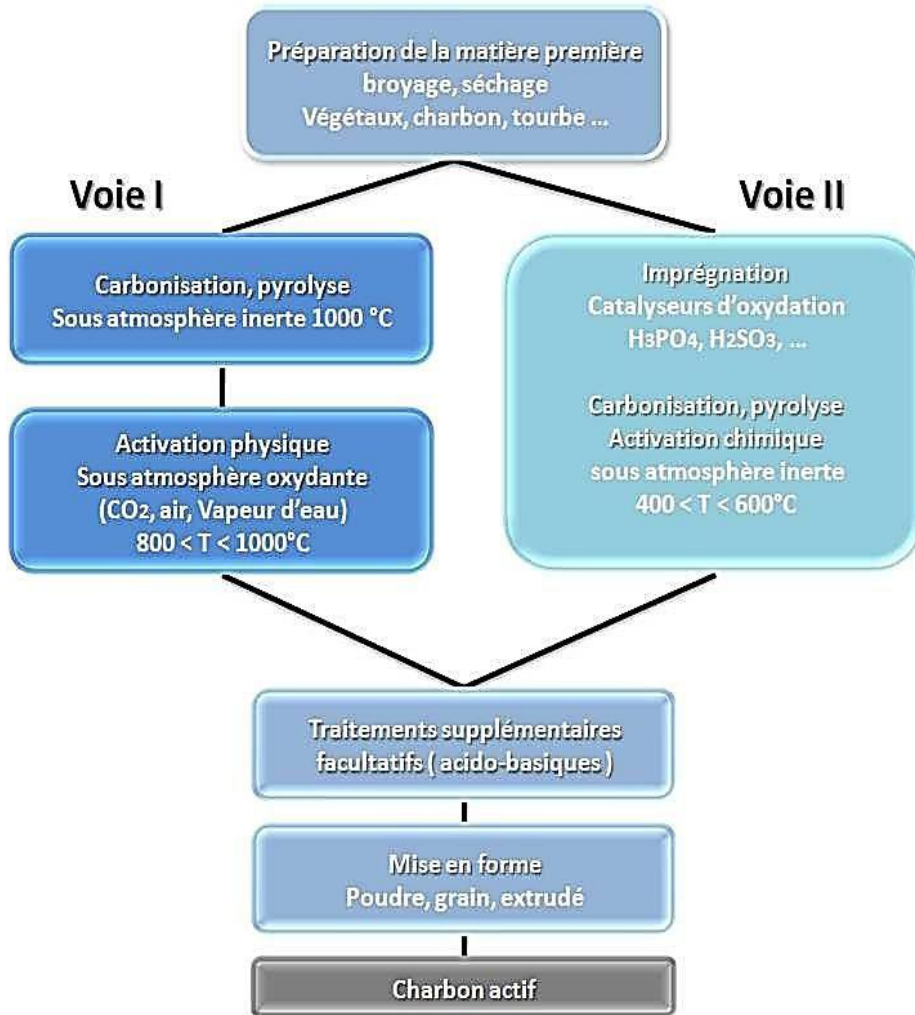


Figure III.3 : Schéma général de fabrication des charbons actif [76].

III.4.Description et propriétés des charbons actifs:

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications :

III .4.1.Charbon actif en poudre (CAP):

Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 µm. Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides [70].

III.4.2.Charbon actif en grains (CAG):

Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les

produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique [70].

III.4.3. Charbon actif texture(CAT) :

Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grains ou en poudre, c'est à dire que la matière première carbone est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5) mm de diamètre jusqu' 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés dans un four rotatif 900°C puis activés sous flux gazeux. Ces matériaux sont surtout employés pour les applications en phase gazeuse [70].



Figure III.4 : Différentes formes de charbon actif.

Type de CA	Granulométrie	Avantages	Inconvénients	Applications
CAP	Inférieure à 0,2mm	-Bonne capacité d'adsorption -Recyclable	Quantité importante	Traitement en phase gazeuse et aqueuse
CAG	Supérieure à 0,4mm	Bon filtre		Traitement en phase aqueuse
CAT		Meilleure cinétique d'adsorption	Risques de déchirement pour des débits de fluide élevés	Traitement en phase gazeuse

Tableau III.1 : Classification de la forme des charbons actifs [80].

III.5. Propriétés de charbon actif:

III.5.1 Propriétés physiques Structure du charbon actif:

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å (Figure III.5). La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [81].

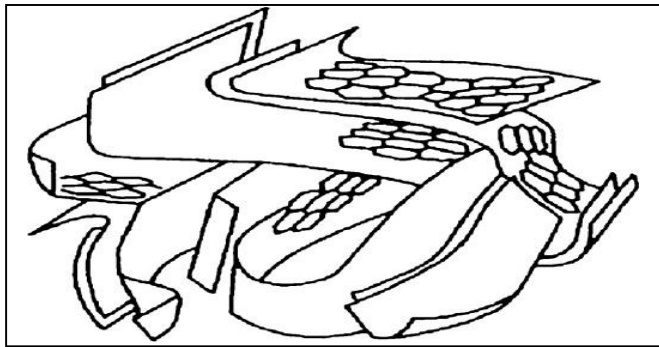


Figure III.5 : la Structure d'un charbon actif [81].

➤ **La surface spécifique (aire massique) :**

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre 2700 m²/g [81].

➤ **La porosité**

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le tableau III.2 et la figure III.6 ci-dessous [81].

Tableau III.2 : Classification de porosité [81].

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

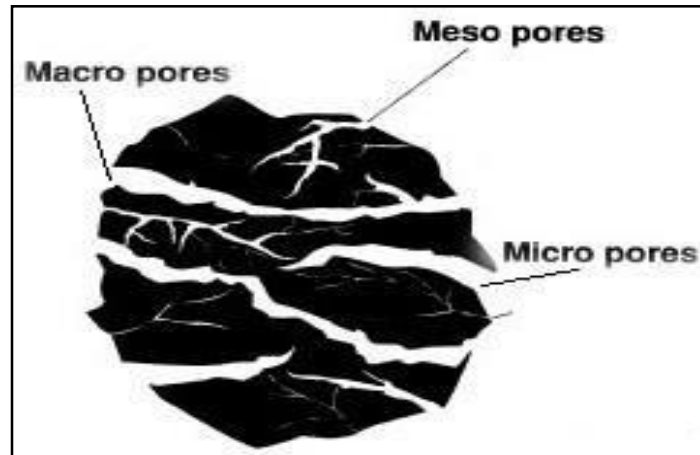


Figure III.6 : Structure poreuse de charbon actif [81].

III.5.2. Propriétés chimiques:

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques.

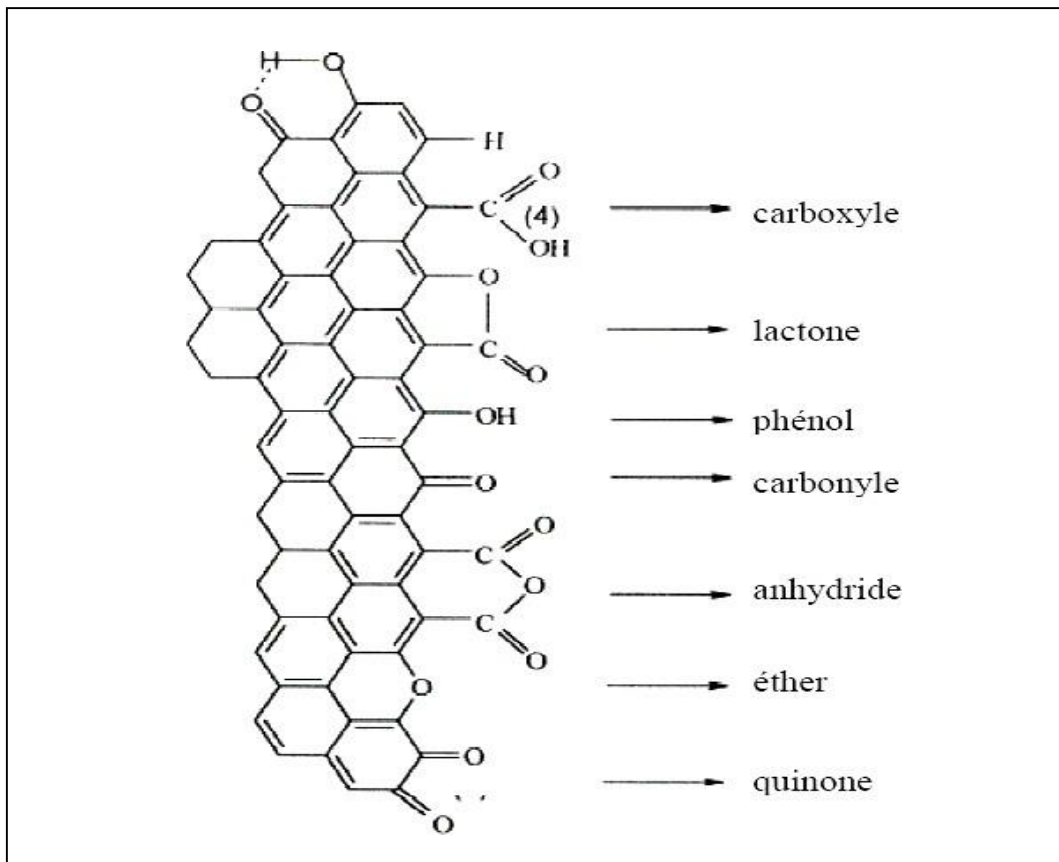


Figure III.7 : les Groupements de surface du CA.

III.6.Régénération du charbon actif:

Le charbon actif est un produit relativement coûteux, c'est pourquoi il est très souvent régénéré il existe quatre méthode de régénération.

III.6.1.Régénération à la vapeur:

Cette méthode est réservé à la régénération des charbons actifs qui simplement adsorbé des produit très volatils cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour débouché la surface des grains de charbons et désinfecté le charbon [82].

III.6.2.Régénération thermique:

Cette opération est réalisé par pyrolyse ou en brulant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée .C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant de quelques avantages : très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7 à 10% .l'utilisation de fours électriques réduit ces perte [82].

III.6.3.Régénération chimique:

Procédés utilisant un solvant utilisé à une température de 100°C et avec un pH important. L'utilisation de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). les polluants son en suit détruit par incinération [82].

III.6.4.Régénération biologique:

Bien que le procédé de la régénération biologique soit remis en question, le fait expérimental demeure : en conditions aérobies les bactéries les bactéries son capable de minéraliser la matière organique du charbon [82].

CHAPTRE II :
SYNTHES DU BIOCHAR ET DU CHARBON
ACTIF.

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons réalisé la préparation d'un Biochar et d'un charbon actif à partir des résidus de l'agriculture. Le Biochar et le charbon actif préparés dans ce travail ne sont pas caractérisés.

Pour cela, nous avons fait des exemples de caractérisation d'un charbon actif (*CBI*) et un Biochar (DPP-biochar) avec des techniques physico-chimiques et spectroscopiques complémentaires. La caractérisation concernera la détermination des structures et des textures des solides.

II. Préparation de Biochar BCW :

Les pétioles de palmier jardinier ont été coupés en petits morceaux, lavés puis séchés à 100°C pendant 48 h. Le matériau séché a été broyé et tamisé aux tailles souhaitées (0,1–0,25 mm) et ensuite pyrolysé à 700°C (une vitesse de chauffage de 10°C/min) pendant 3 h. Le processus de pyrolyse a été réalisé dans des conditions limitées en oxygène en utilisant un creuset couvert en porcelaine.

Après pyrolyse, l'échantillon de Biochar a été trempé dans une solution de HCl 0,1 M pendant 24h, puis rincé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne une valeur neutre. Enfin, le Biochar résultant a été séché à 100°C pendant 24 h pour maintenir l'humidité du Biochar inférieur à 5%, puis stocké dans un dessiccateur jusqu'à d'autres utilisations.

1-Lavage des matières premières et Séchage 48h dans l'étuve à 110°C



2-Broyées avec un micro- broyeur et Tamisées



3-Pyrolyse 3h à 600 °C (vitesse de chauffe 5°C/min)



4-Lavage dans une solution de HCl 0,1 M à 24h et Lavage par l'eau distillée jusqu'à PH = 6



5-Séchage 24h à 110°C



Figure II.1. Protocole de la préparation du Biochar BCW.

III. Préparation du charbon actif CAW (activation par H₃PO₄):

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation du charbon [1, 2,3]. Pour cela, 15 g de matière brute ont été mélangés avec 20 g (3/4 rapporte) de la solution de H₃PO₄ (40 % en poids) et maintenus sous agitation pendant 10 h. Les produits ont été mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et maintenu à température 600°C pendant une heure (1 h). Le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le pH du surnageant devient ≈6,5. La poudre noire est ensuite séchée à 110°C pendant 24 h [3].

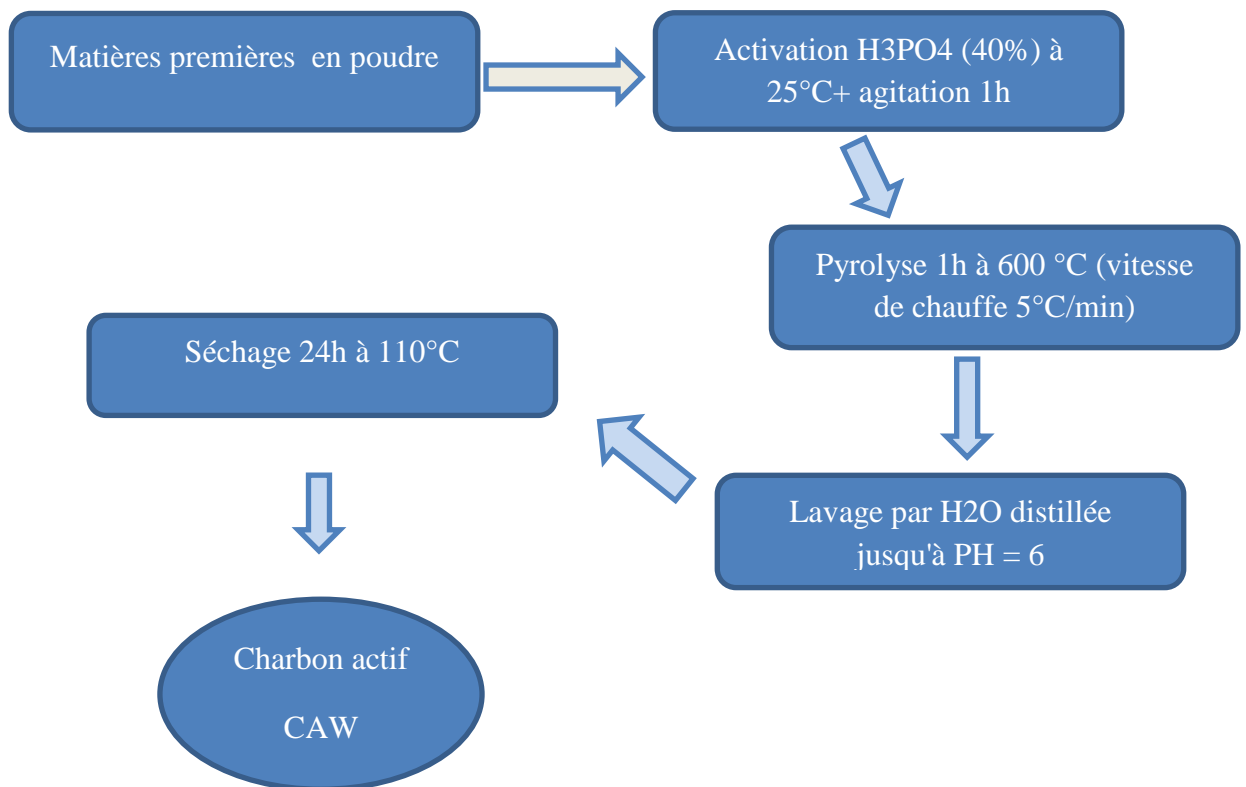


Figure III.1 : Protocole de la préparation de charbon actif CAW.

IV.Déterminant du pH de point de charge nulle (pHpzc) :

Le 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 [4]. 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 25 ml de solution NaCl (0.5M) 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 25 mg d'échantillon de matériau à caractériser (charbon). 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 $\Delta\text{pH} = f(\text{pHi})$ où $\Delta\text{pH} = (\text{pHf} - \text{pHi})$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

a. Déterminant PZC de BCW:

Tableau IV.1_: les valeurs du pH initial et pH final du Biochar :

pHi	2.51	3	4	5.08	8	9	11	13
pHf	3.6	4.8	5.4	5.88	6.2	7	9.5	11.6
pHf-pHi	1.09	1.8	0.5	0.8	-1.8	-2	-1.5	-1.4

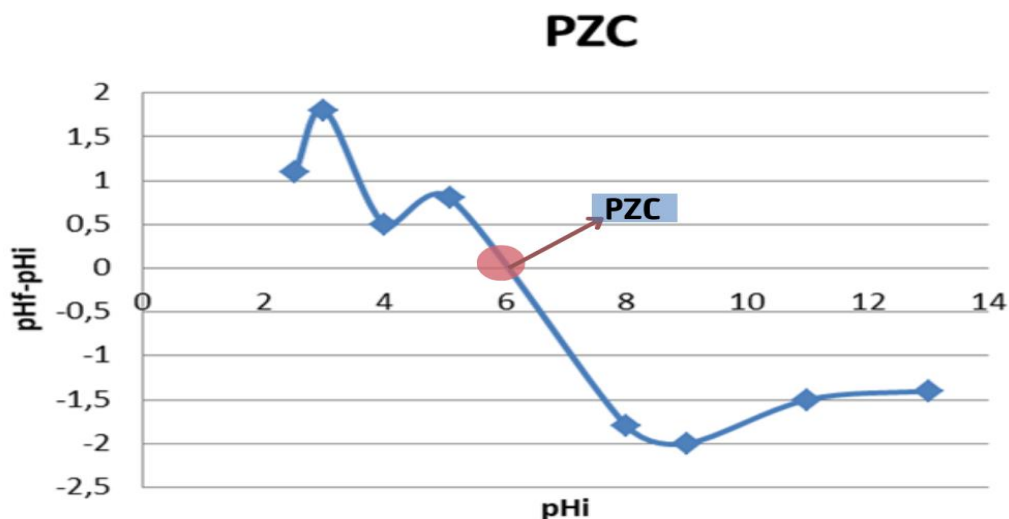


Figure IV.1. Déterminant de PZC du Biochar.

Selon la figure II.3, le PZC de Biochar préparé est à $\text{pH}=6,1$.

b. Déterminant de PZC du charbon actif CAW:

Tableau IV.2: les valeurs du pH initial et pH final du charbon actif :

pHi	2.27	3.20	5.10	6.42	7.75	10.35	11.44	12
pHf	2.85	3.66	4.73	5.57	7.08	7.35	9.05	10.02
pHf-pHi	0.58	0.46	-0.37	-0.85	-0.67	-2.82	-2.39	-1.98

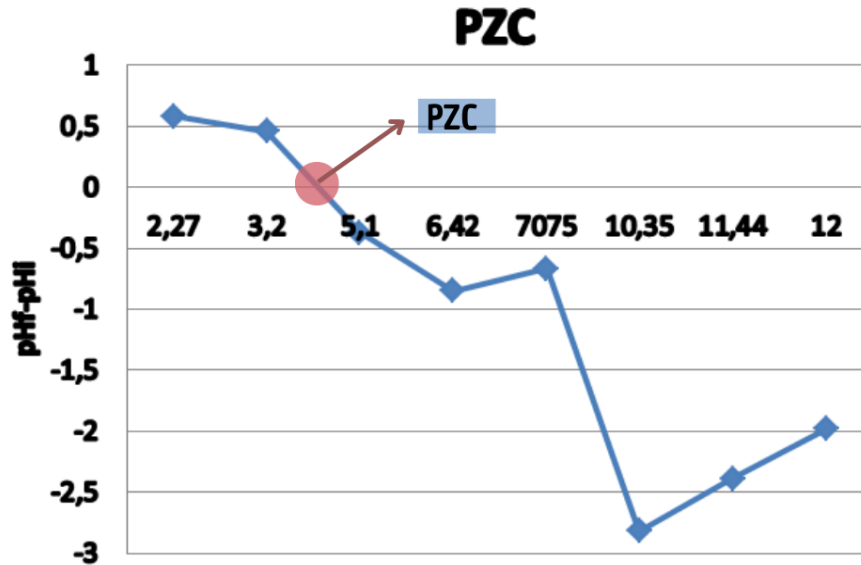


Figure IV.2. Déterminant de PZC du charbon actif.

Selon la figure II.4, le PZC de charbon actif préparé est à $\text{pH}=4.87$

V. Caractérisation :

V.1. Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus efficaces et répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite les atomes, lesquels subissent des vibrations selon divers modes qui sont : déformation, élongation symétriques ou non symétriques. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis à travers l'échantillon suffit pour déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Elle permettra de mettre en évidence la bande caractéristique des phénols observable à 3300 cm^{-1} .

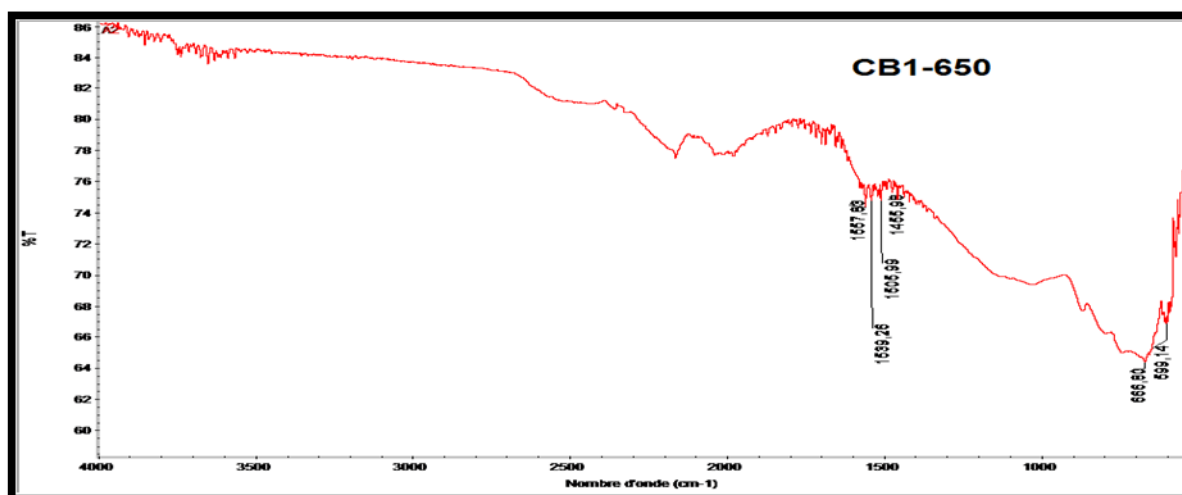


Figure V.1: Spectre Infrarouge (FT-IR) de l'échantillon CB1.

(Charbons actif préparé à partir noyaux des dattes pendant 1h à 650°C).

Tableau V.1: Caractéristiques des charbons actifs(CB5) analysés par spectroscopie infrarouge (Ft-IR)

Échantillons	Nombres d'ondes (cm-1)		Liaisons
	Dans ce travail	Dans la bibliographie	
CB1	2342.73	1770-1650	Vibration de valence de C=O dans les carbonyles C=O (vibration de valence dans les anhydrides d'acides) C=O (vibrations de valence dans les substances carbonylées) COO (vibrations de valence de COO) C=C (vibration de valence dans les cycles Vibration de cycle (dans les aromates) C-O dans les éthers, alcools et esters déformation angulaire C-H dans l
	1749.53	1780-1720	
	1739.51	1900-1600	
	1699	1698	
	1656	1650-1500	
	1520	1500-1480	
	1360	1315-1475	
	668.04	690-840	

V.2. Microscopie Electronique à Balayage :

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x 10) à celle du microscope électronique en transmission (x 500.000 ou plus). Le principe du fonctionnement du MEB est les interactions entre la matière et un faisceau d'électrons.

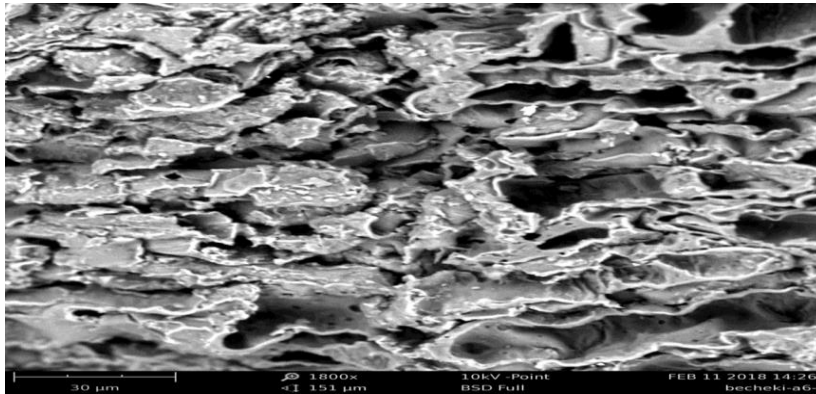


Figure V.2: Photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) du CBI (Charbons actif préparé à partir noyaux des dattes pendant 1h à 650°C).

V.3. Application de la théorie BET (les propriétés suturale sont déterminées par physisorption d'azote)

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondants aux hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
 - La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
 - Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

Tableau V.2 : Paramètres texturaux du DPP-biochar

	Abréviation	Unité	Évaluer
<u>1. Superficie</u>			
Superficie de Langmuir	S_{Lang}	m^2 /g	807
Superficie BET	S_{BET}	m^2/g	640
zone de micropores t-plot	S_{Micro}	m^2 /g	501
surface externe du t-plot	S_{Ext}	m^2 /g	139
<u>2. Volume des pores</u>			
Volume poreux total	V_{Total}	Cm^3 /g	0.403
Volume microporeux	V_{Micro}	Cm^3 /g	0.217
Volume mésoporeux	V_{Meso}	Cm^3 /g	0.186
Volume microporeux	V_{Micro}	%	53.9
<u>3. Largeur des pores</u>			
Largeur moyenne des pores	L_{nm}	nm	3.37

Figure V.3: représente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote du DPP-biochar. Cette isotherme appartient au type I selon la classification IUPAC. Le type I est généralement caractéristique d'un matériau microporeux dominant (largeurs de pores $< 2,0$ nm) avec une surface externe relativement faible ($S_{Ext} 139 m^2/g$; **Tableau V.1**). Cependant, l'isotherme présentait un coude large (la boucle d'hystérésis de type H4). En conséquence, le DPP-biochar présentait une structure combinée entre le micropore ($V_{Micro} 0,217 Cm^3/g$) et le mésopore ($V_{Meso} 0,186 Cm^3/g$). Selon l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote, les paramètres texturaux pertinents du DPP-biochar ont été calculés et le résultat est résumé dans le tableau 1.

Comme prévu, le DPP-biochar préparé à $700\text{ }^\circ\text{C}$ présentait une surface spécifique BET relativement élevée ($640 m^2/g$) et un volume poreux total ($0,403 Cm^3/g$). Les valeurs S_{BET} et S_{BET} du DPP-biochar ($640 m^2/g$ et $0,403 Cm^3/g$) sont supérieures aux valeurs correspondantes de certains autres types de biochar r. De plus, le DPP-biochar présentait une porosité plus excellente ($S_{BET} 640m^2/g$ et $S_{BET}0,403 Cm^3/g$) que le charbon actif commercial ($472 m^2/g$ et $0,475 Cm^3/g$) ainsi que les charbons actifs dérivés de pétioles de palmier dattier préparés par activation physique avec du CO_2 à $750\text{ }^\circ\text{C}$ ($353m^2/g$ et $0,15 Cm^3/g$), $850\text{ }^\circ\text{C}$ ($546 m^2/g$ et $0,24 Cm^3/g$) et $900\text{ }^\circ\text{C}$ ($214 m^2/g$ et $0,10 Cm^3/g$). Le biochar généré avec sa porosité bien développée devrait posséder une excellente capacité d'adsorption du colorant organique sélectif en milieu aqueux.

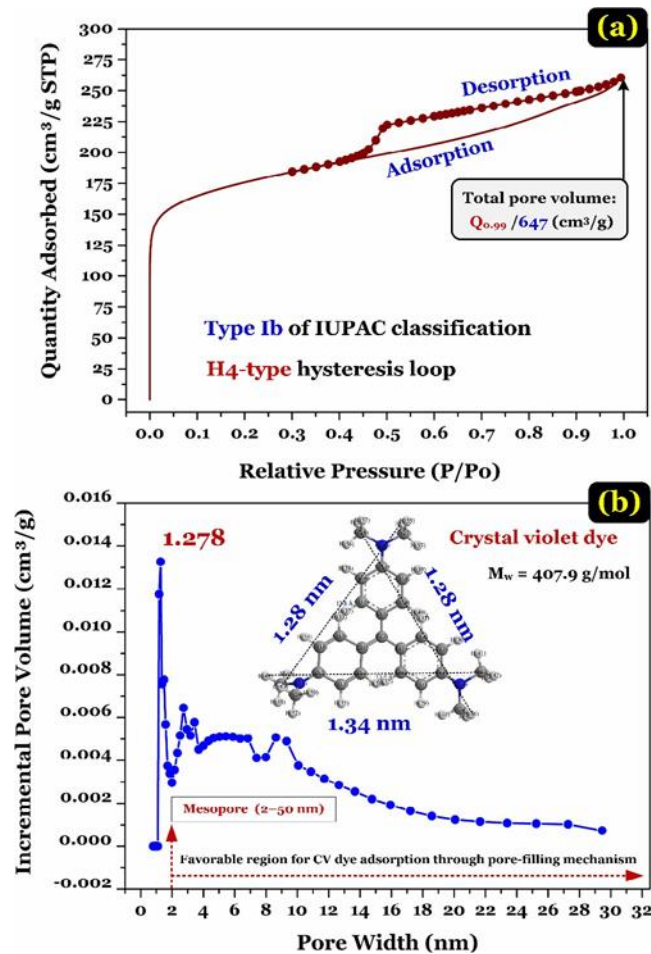


Figure V.3: Adsorption/désorption d'azote gazeux sur DPP-biochar à 77K et (b) sa distribution de la taille des pores.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons travaillé la préparation du biochar à la base nature et préparation le charbon actif par H₃PO₄ par la synthèse chimique (700°C à 3h pour BCW, 600°C à 1h CAW). Le rendement du synthèse est 23.24% et 44.56 % (biochar et charbon actif) , comme nous avons travaillé sur Détermination PZC(Le pH de point de charge nulle) pour biochar et charbon actif (PZC(BCW)=6.1 et PZC(CAW)=4.87) . Nous avons fait aussi des exemples de caractérisation d'un charbon actif (CB1) et un Biochar (DPP-biochar) avec des techniques physico-chimiques et spectroscopiques complémentaires parce que Le Biochar et le charbon actif préparés dans ce travail ne sont pas caractérisés.



CHAPITRE III :
ADSRPTION DES COLORANTS

I.Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité des biochar et charbons actifs synthétisés à base naturelle pour épurer des solutions aqueuses contenant des colorants (**méthyl violet MV** et **4-Nitro phenol 4NP**). Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact et la masse de l'adsorbant.

Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, et pseudo second-ordre de la diffusion intra particulaire pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des colorants. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés.

II.Caractéristiques des colorants :

- **méthyl violeté** : est une famille de composés organiques de la famille des triphénylméthanés, principalement utilisés comme colorants textiles et en peinture. On compte principalement trois composés dans cette famille, les violets de méthyle 6B, 2B et 10B, dont la seule différence structurelle est un groupe méthyle supplémentaire sur le groupe imine par rapport au précédent, ce qui change légèrement sa couleur. Le violet de méthyle 10B est aussi appelé violet de gentiane ou violet de cristal.

- **4-Nitro phenol** : Le 4-nitrophénol, paranitrophénol, p-nitrophénol ou 4-hydroxynitrobenzène, est un composé aromatique de formule moléculaire $C_6H_5NO_3$. Constitué d'un cycle benzénique substitué par un groupe nitro et un groupe hydroxyle (phénol), c'est l'un des trois isomères du nitrophénol, le composé [para].

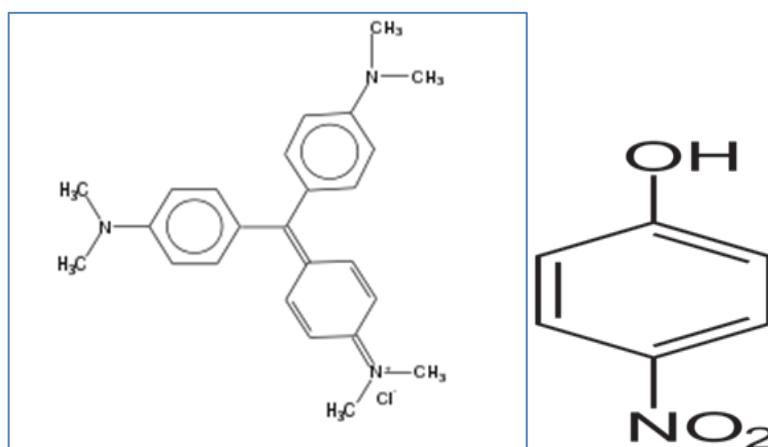


Figure I.1. Structure du composé méthyl violeté MV et 4-Nitro phenol 4NP.

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques du Méthyl Violet MV et du 4-Nitro phenol NP.

Nom Usual	méthyl violet	4-Nitro phenol
Formula chimique	$C_{25}H_{30}ClN_3$	$C_6H_5NO_3$
Masse moléculaire	407.979 g.mol ⁻¹	139.108 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Elevée	Elevée
λ_{max} (nm)	580	270
pK _a		9.9 ou 18
I.C.	42555	

I.Préparation des solutions de colorants NP et MV :

Des solutions mères du 4NP et du MV avec une concentration de 20mg/l ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de 4NP ou MV avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du Nitro phénol et méthyl violett (Sigma-Aldrich, teneur en colorant ≥ 90 %), ont été étudiées sur les matériaux qui présentent une grande surface spécifique.

II.La courbe d'étalonnage :

Une solution mère de 4NP et MV avec une concentration de 20mg/L a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de 4NP et MV solide avec l'eau distillée. La solution mer a été convenablement diluée par l'eau distillée aux concentrations (1 .5 .10. 15. 20mg/L) , les densités optiques ont été mesurées par le spectrophotomètre UV-visible.

Les données expérimentales rapportées dans la Figure Indiquent la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de régression élevé.

La concentration en MV et 4NP inconnue déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire suivante : *la loi de Bir-Lembaire*

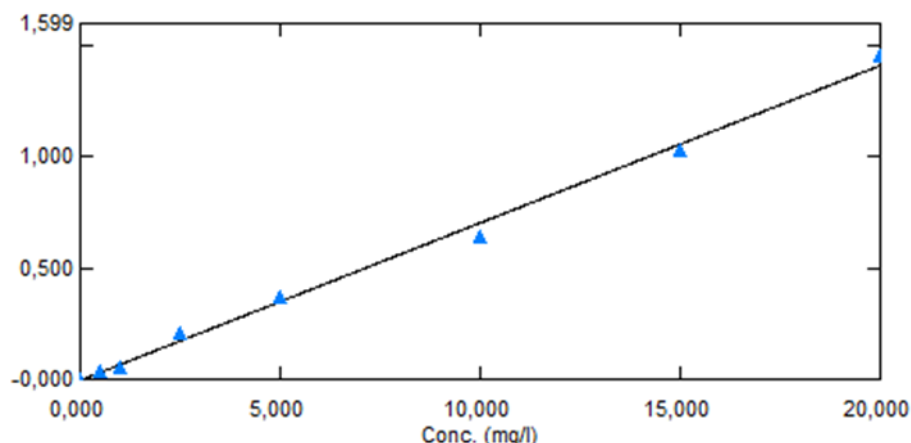


Figure IV.1 : étalonnage de MV ($r^2 = 0.9956$).

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en MV a été obtenue en employant les solutions du MV de concentrations comprises entre 5 et 20 mg/L. Les données expérimentales rapportées dans **Figure IV.1** indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0.9956$.

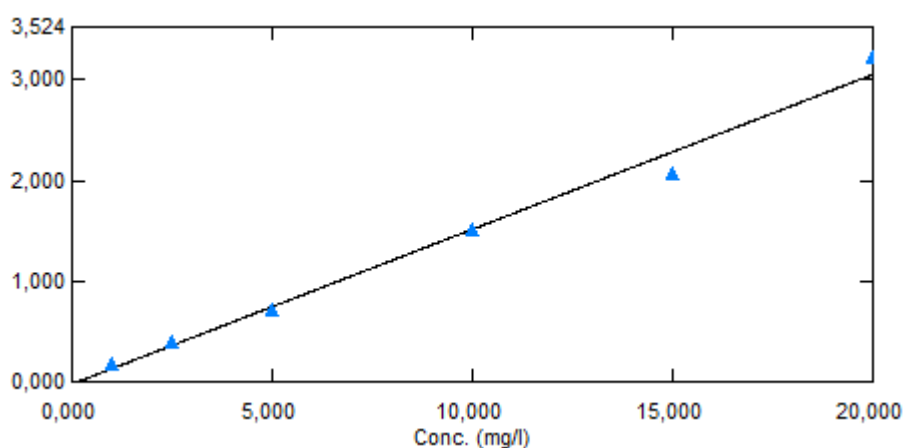


Figure IV.2 : étalonnage de 4 NP ($r^2 = 0.98563$).

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en NP a été obtenue en employant les solutions du 4NP de concentrations comprises entre 5 et 20 mg/L. Les données expérimentales rapportées dans **Figure IV.2** indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0.98563$.

III. Etude de Cinétique en fonction de la concentration initiale :

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués [1].

L'adsorption des colorants cationiques du MV et du 4NP (colorant naturel) sur les différents adsorbants compris (biochar et charbon actif) ont été effectués en « batch ». 250 mg des échantillons de bicher et charbons actifs sont mis en suspension dans des solutions de 250mL du MV ou du 4NP de concentration initiale C0 (20mg/L). Les bichers sont disposées sur agitation à température ambiante. Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps déterminés, et sont filtrations. L'analyse de la concentration de colorant initial ou résiduel est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $R = f(t)$. La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit [1] :

$$R = \frac{C_e}{C_0} * 100$$

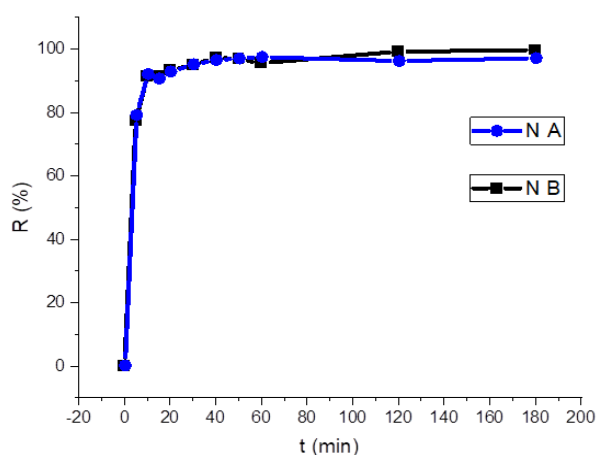


Figure V.1 : Cinétique d'adsorption 4NP sur charbon actif et bio char pour même concentration en NP. (m=250mg, V=250mL, C=20mg/L).

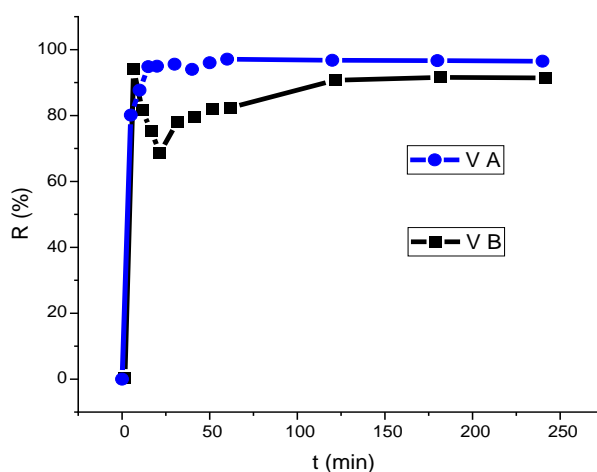


Figure V.2 : Cinétique d'adsorption MV sur charbon actif et bio char pour même concentration en MV. (m=250mg, V=250mL, C=20mg/L).

Pour comparer entre les différents adsorbants, nous avons représenté sur **Figure V.1 et Figure V.2** les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du MV et du 4NP sur les échantillons (charbon actif et biochar). Nous remarquons d'après ces expériences que les échantillons charbon actif présentent des cinétiques d'adsorption rapide que les échantillons du Biochar.

Les temps d'équilibre sont rapidement atteints. Les quantités adsorbées obtenues sont proches respectivement de 19.41mg/g et 18.08mg/g dans le cas du MV et 19 mg/g et 19.47mg/g dans le cas du 4NP pour les échantillons (charbon actif et biochar). Ces variations dues au mode de conditionnement des matériaux. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. Comme les échantillons charbon actif montrent les meilleures efficacités et les meilleures quantités adsorbées dans les mêmes conditions expérimentales.

V.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces charbons actifs et biochar dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté deux modèles de cinétique : modèles de pseudo-premier ordre (PPO) et de pseudo-second ordre (PSO).

V.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre :

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dQ_e}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

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

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

V.1.2. Modèle du pseudo-second :

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dQ_e}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2$$

Après intégration on obtient :

$$Q_t = \left(\frac{k_2 Q_e^2 t}{k_2 Q_e t + 1} \right)$$

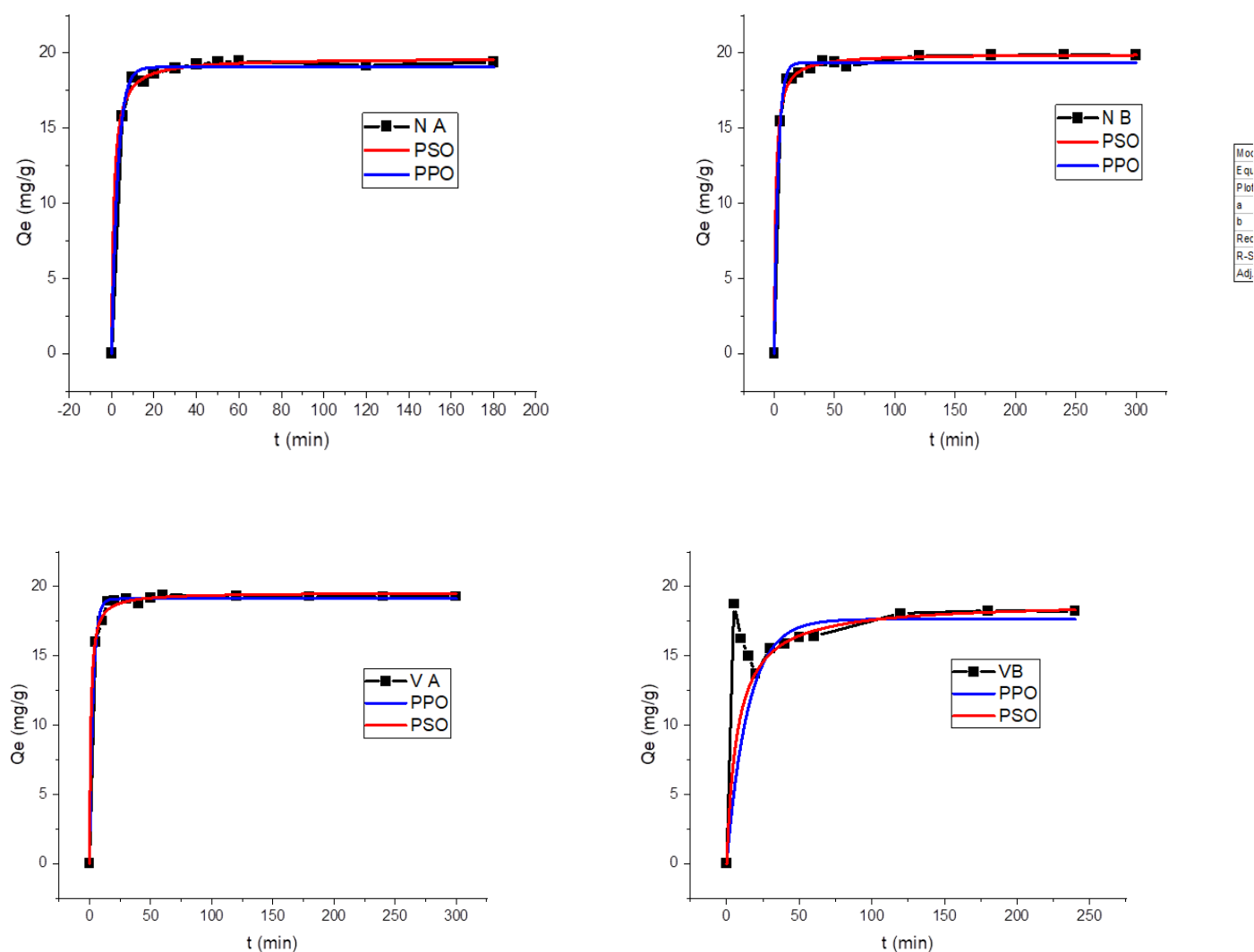


Figure V.3 : Modélisation Cinétique d'adsorption 4 NP et MV sur charbon actif et bio char pour même concentration en 4 NP et MV. ($m=250\text{mg}$, $V=250\text{mL}$, $C=20\text{mg/L}$).

Figure V.3 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique du 4 NP et du MV en fonction de la concentration pour charbon actif et biochar, le modèle de diffusion intra particule.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [2].

A partir des résultats regroupés dans le tableau III.2, 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 R pour toutes les concentrations, on peut en déduire donc que le modèle de pseudo second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur les charbons actifs et biochar. L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second-ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption du 4NP et du MV [3,4, 5, 6].

Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches à des quantités adsorbées expérimentalement. Les vitesses d'adsorption (k_2) diminuent lorsque la concentration de colorant augmente ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations [7].

Tableau V.1. De Modélisation d'adsorption par l'ordre 1 et l'ordre 2 :

	ordre 1			ordre 2		
	R^2	Q_{max}	K_1	R^2	Q_e	K_2
4NP A	0.996	19.066	0.345	0.9976	19.77	0.893
4NP B	0.993	19.361	0.310	0.99978	18.89	0.138
MV A	0.995	19.119	0.3421	0.9973	19.57	0.989
MV B	0.988	17.656	0.0677	0.9982	19.95	0.761

VI. Etude d'isotherme en fonction du construite à l'équilibre :

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [8]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [9] L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches). Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

Ces études d'adsorption ont été réalisées dans des petites bouteilles par l'utilisation de 25mL de solution MV et NP dans concentration 20mg/L et introduit dans BCW et CAW avec différentes la masse initiales (5 à 80 mg/). Gardé dans toutes les expériences par 1 h à température ambiante contrôlée par un barreau magnétique à 250 tours/min permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. La filtration a été réalisée, les suspensions ont été conservées dans des tubes spéciaux. L'analyse de la concentration de colorant initial ou résiduel est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible.

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_e=f(C_e)$.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

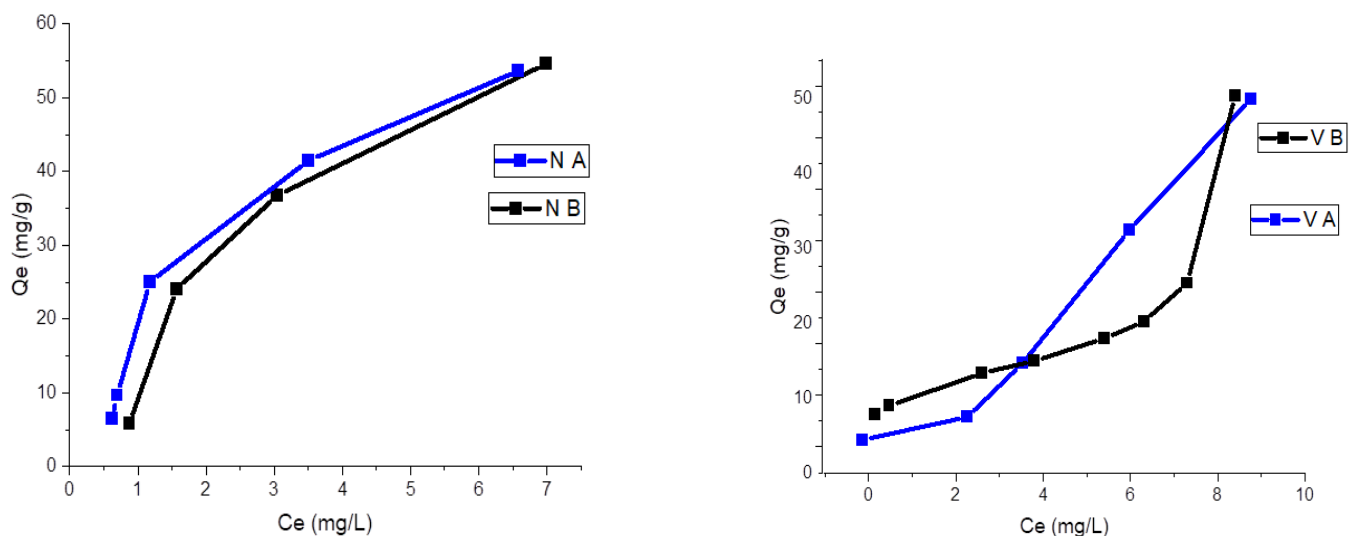


Figure VI.1: Isothermes de l'adsorption du 4NP et du MV sur charbon actif et bio char, $C=25\text{mg/L}$, $V=25\text{ml}$, $V_{it}=250\text{tr/min}$, $5\text{mg} \leq m(\text{BCW}) \leq 80\text{mg}$ et $5\text{mg} \leq m(\text{ACW}) \leq 40\text{mg}$.

- le courbe obtenues montrent que l'isotherme de (charbons actif et biochar) avec 4NP est de type L. Cette courbe peut être mathématiquement décrite par l'équation de Langmuir ou de Freundlich. Plus le nombre de sites occupés par des molécules de solutés augmente plus l'adsorption de nouvelles molécules est difficile.
- L'isotherme de (charbon actif et biochar) avec MV est de type S. concentration de solution, quand la concentration de la solution augmente la quantité adsorbée augmente rapidement. Ainsi, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative due à l'attraction entre les molécules du soluté par les forces de Van der Waals).

VI.1. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant adsorbé. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment

employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à trois paramètres. Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas suivant que le coefficient

de corrélation R^2 sera élevé ou pas. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient R^2 ($0 \leq R^2 \leq 1$) et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

VI.1.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes ;

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, de l'adsorbant (adsorption localisée)
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée,
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules)

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$Q_e = \frac{Q_{max}KC_e}{1 + KC_e}$$

VI.1.2. 2-2-Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat. Elle se présente sous la forme

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

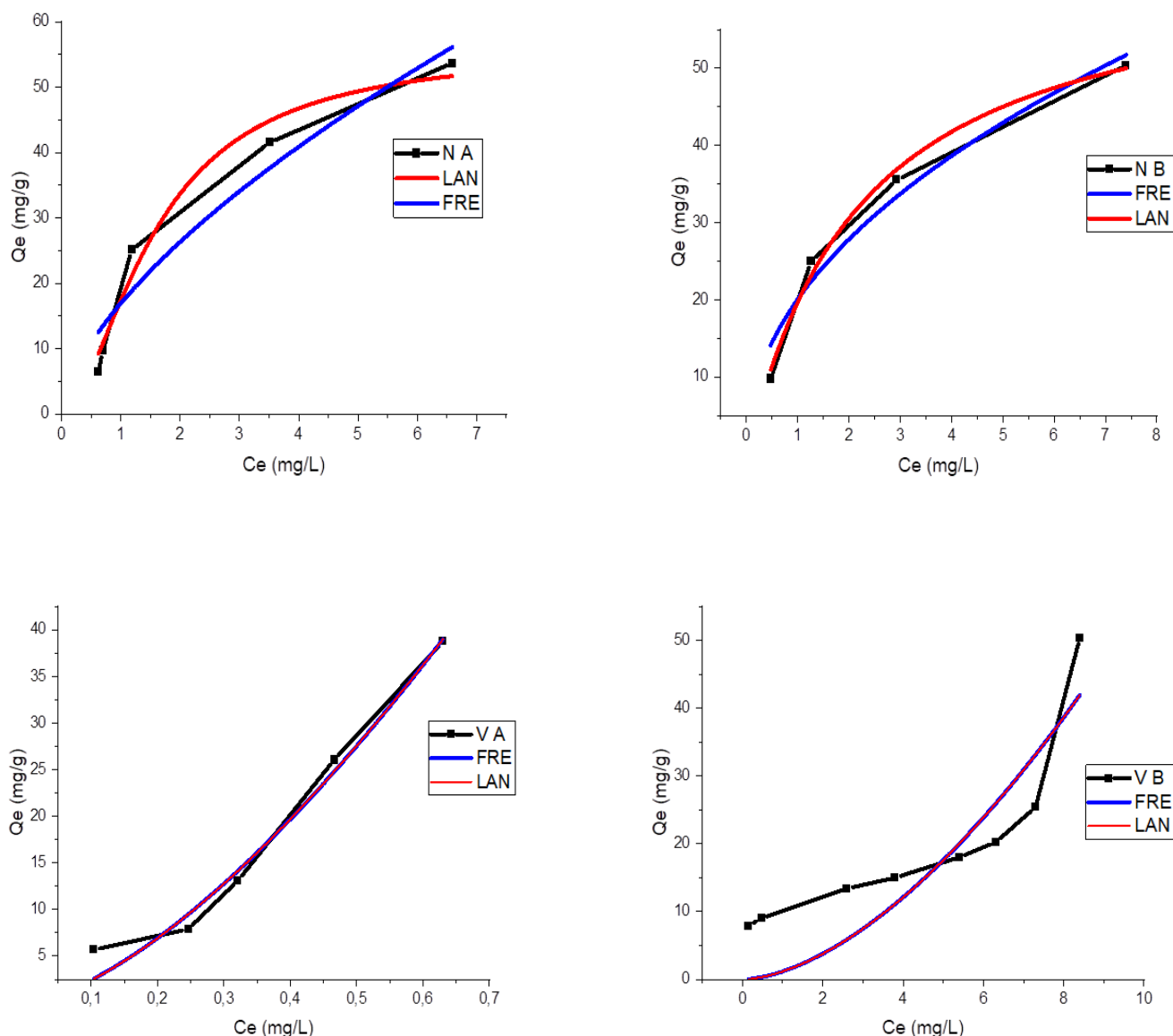


Figure VI.2: Modélisation Isothermes de l'adsorption du NP et du MV sur charbon actif et bio char, $C=25\text{mg/L}$, $V=25\text{ml}$, $V_{it}=250\text{tr/min}$, $5\text{mg} \leq m(\text{CBW}) \leq 40\text{mg}$ et $5\text{mg} \leq m(\text{CAW}) \leq 40\text{mg}$.

D'après les résultats obtenus (tableaux IV-1), la modélisation a montré que le modèle de Langmuir s'adapte très bien pour la solution 4NP et MV avec les charbons (BCW ET CAW) et que la valeur du paramètre de corrélation est proche de 1 ($R^2= 0.709$ et 0.981 respectivement pour BCW et CAW dans le cas d'adsorption du MV) et ($R^2= 0.992$ et 0.976 respectivement pour BCW et CAW dans le cas d'adsorption du NP).

Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et une adsorption mono moléculaire [10].

Pour le modèle de Freundlich :

La valeur du paramètre de corrélation R^2 est proche de 1 ($R^2 > 0.700$), ce qui permet de déduire que le modèle de Freundlich.

Pour la solution NP, la valeur de (n) obtenue en appliquant le modèle de Freundlich à nos résultats expérimentaux est supérieure à 1 ($n > 1 : n = 1.576$ et 2.112). Cela montre que les isothermes sont de type L et les cas montrent que l'adsorption est favorable et est physique.

La valeur du paramètre (n) obtenue par le modèle de Freundlich est inférieure à 1 ($n < 1 : n = 0.666$ et 0.600) dans la solution MV, ce qui montre que les isothermes sont de type S et les cas montrent que l'adsorption est non favorable, et est une adsorption chimique.

Tableau VI.1: De Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich:

	LANGMURE			FREUNDLICHE		
	R^2	Q_{max}	K_L	R^2	K_f	n
NP A	0.976	55.954	0.452	0.932	16.962	1.576
N PB	0.992	64.110	0.442	0.964	20.043	2.112
MV A	0.981	4222.054	0.019	0.980	78.106	0.666
MV B	0.709	66272.131	1.793	0.707	1.168	0.600

CONCLUSION

Ce chapitre présente d'adsorption en batch ont servi à établir l'affinité de charbon actif et biochar vis à vis du colorant (4NP ou MV) pour optimiser son élimination. La concentration initiale, de la dose d'adsorbant et de temps ont été étudiées. Il été observé dans les expériences que les charbon actif présentaient on plus affinité et une capacité d'adsorption plus élevée en NP ou MV par apport le biochar , Il est à noter que ces variations sont dues au mode de conditionnement des matériaux. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

L'étude de la cinétique en fonction de la concentration a montré que : la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des solutions des colorants. Le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur le charbon actif et biochar avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.980$.

Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle de Langmuir, à en juger par la valeur du coefficient de corrélation ($R^2 > 0.957$).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

L'objectif principal de cette étude est tester la capacité et l'efficacité de deux solides un biochar et charbon actif en vue de la dépollution dès l'eaux usées chargées en polluant de 4-nitro phénol et méthyle violet par la technique d'adsorption.

De ce fait, le mémoire a englobé 3 chapitres. Le premier chapitre a été une rappelle bibliographie sur les colorants, l'adsorption et le charbon actif.

Pour la partie expérimentale, le chapitre 2 a expliqué la synthèse de biochar et charbon actif (activé par l'acide phosphorique) à partir des déchets palmier dattes par la pyrolyse (700°C a le biochar et 600°C a le charbon actif), les résultats de rendement est 23.08% biochar et 44.53% charbon actif.

Après on a fait la caractérisation pour déterminer le point de charge nulle PZC. Les résultats est PZC de biochar= 6.1 (neutre) et PZC charbon actif= 4.87 (caractère acide).

Dans le chapitre 3, on a présenté tous les résultats issus essais de l'adsorption de 4-nitro phénol et méthyle violet.

Pour l'étude cinétique, le rendement avec 4-nitro phénol et méthyle violet respectivement est 99.75% et 91.74% biochar et 96.92% et 96.5% charbon actif et de lui dans la modélisation cinétique nous avons conclus de l'expérience a préfère lord 2.

Dans l'étude isotherme, les courbes des isothermes d'adsorption obtenues montrent que celles de solution NP sont de type L qu'est une adsorption physique et celles de solution MV sont de type S qu'est une adsorption chimique.

Le modèle favorisé est de Langmuir pour 4-nitro phénol (avec le deux charbon BCW et CAW) et non favorable pour le méthyle violet (avec le deux charbon BCW et CAW) .

LES REFERENCES

CHAPITRE I :

- [1] Zawlotzki G E. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24/9/2004
- [2]: ROBERT A. CHARVAT Charvat and Associates, Inc Cleveland, Ohio: coloring of plastics, 2004.
- [3]: FRANCISCO DELGADO-VARGAS, OCTAVIO PAREDES-LOPEZ: Naturalcolorants for Food and Nutraceutical Uses, 2003.
- [4] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [5] Ben Aissa A. Etude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine-, 2010/2011.
- [6] Guettari S. Benkhatou K. Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les Procèdes D'oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf-, 2013/2014.
- [7] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, l'université Paris-Est et Tunis el Manar, 12/12/2008.
- [8] : L.Amalric, C.Guillard, E. Blanc-Brude, P.Pichat, Water Res.30(1996), pages (1137- 1142).
- [9]: J.P.Chen, L.Wang, chemosphere 54 (2004), P (397-404).
- [10] : Mr. Noureddine BARKA, Thèse : Grade de docteur ès science, UFR : physicochimie des Matériaux à caractères appliqués. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate nature et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté, Université IBN ZOHR (Faculté des sciences) AGDIR, 07/07/2008, P (7, 8, 9, 17, 18, 19, 20,21).
- [11] : Mlle : BOUAZZA Faysa, Mémoire de Magister (Chimie inorganique et Environnement), Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, université ABOUBEKR BELKAID –TLEMECEN, 01/2012, P (16, 19, 27,29).
- [12] : BOUSNOUBRA Ibtissem, Mémoire de Magister en chimie analytique et physique), Etude comparative de la photo dégradation du vert de Méthyle par Divers procédés photochimiques en milieu aqueux, Université Mentouri- Constantine, 08/12/2010, p(5,6).

- [13] : J-Jaques Dnozé, Techniques de l'ingénieur, colorants textiles, Traité Constantes physico-chimiques Editeur Encyclopaedia France, 10/01/1988, p (K350-2, 3,5).
- [14] Ben Mansour H. Boughzalaa O. Dradic D. Barilliera D. Chekir-Ghedirab L.Mosratia R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238, 2010.
- [15] Reffas A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de,méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine-,5/12/2010.
- [16] Industrie textile, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Commission Européenne, Novembre 2002. PDF.
- [17] : Mlle : BENDOU SAMIRA, Mémoire de Magister, Génie industriel (chimie Tannerie), utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture ; université M'HAMED Bougara Boumerdes, 12/2000, P33.
- [18] Lemlikchi W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procedes d'oxydation et de Co-précipitation, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou-, 31/10/2012.
- [19] : R. PERRIN, J.P. SCHAREF. Chimie industrielle, 2 éditions dond.1996.
- [20] : ZIDANI Leila, Thèse magister ; Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avances (POA), Université Batna, 2009.
- [21] : ZAKARIA RADOUANE Salah, Thèse magister ; Elimination d'un polluant organique par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène, Université Constantine, 2010.
- [22] : Bailleux, 2003 ; Ozerov et al.2000 ; Fay, 2003, Peternel et al.2007].
- [23] : Xiao et al. 2006 ; Santailier et al. 2007 ; Morhain, 2004.
- [24]: Mark Daniel G. de luna, Edgar D. Flores, Divine Angela D. Genuino, Cybelle M. Fullatan, Meng-Wei Wan, Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepered from waste rice hulls-optilisation. isotherme a d kinetics studies journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers 44 (2013) 646-653
- [25] BENDOU S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Universite M'hamed Bougara-Boumerdes-, 12/2009.

- [26] Koprivanac N. Bosanac G. Grabaric Z. Papic S. Treatment of wastewater from dye industry, *Environ, Technol*, 14, 385-390, 1993.
- [27] Sanacha A. O’Ryan R. Perez O. the removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case, *Interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management*, (Proceedings of the Santiago Symposium, September 1998), IAHS publ. 260, p. 17-25, 2000.
- [28] TAZEROUTI, Nassima. " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " thèse de magister en génie tannerie. Université M’Hamed Bougara De Boumerdes, (2012), p. 15.
- [29] CHAOUCH Noura. " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées." thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna, (2014) p. 23, 31, 40, 41, 41.
- [30] HILLEL, Maiza, " Modélisation des cinétiques d’adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain." Ingénieur d’état en Génie de l’Environnement, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, (2009), p. 4, 6, 17, 18.
- [31] AZIRI, Sabrina. " étude de l’adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l’Environnement université Tizi-Ouzou, (2012), p. 12, 16, 17, 18, 20.
- [32] SEDIRA, Nora. " Etude de 38. l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013), p. 32, 36, 45.
- [33] YAHIAOUI, Nouara. " étude de l’adsorption des composés phénoliques des margines d’olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l’Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012), p. 35, 37, 38, 45.
- [34] S. Langergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska, vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [35] O. Joseph. Etude du potentiel d’utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d’effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon (2009).
- [36] Y. S. HO, G. McKay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115-154.

- [37]BOUGDAH, Nabil. " Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite." Thèse de Magister en Pollution chimique et environnement. Université 20 Août 1955, Skikda (2007).
- [38] HILLEL, Maiza, " Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain." Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, (2009).
- [29] Stéphanie Marsteau « traitement des gaz dangereux capté sur les lieux de travail» institut national de recherche et de sécurité ED4263 (2005)
- [40] Bougdah Nabil, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, (2007)
- [41] Naib N. « étude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience », mémoire de Magister Université M'hamed Bougara, Boumerdes (,2006)
- [42] SEDIRA, Nora. " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013).
- [43]TAZEROUTI, Nassima. " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012).
- [44] Slejko E. L. and Dekker M, «Adsorption Technology»; A step-by-step approach to process evaluation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York (1985).
- [45] Bellir K., « Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges », Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine, (2002).
- [46]-C. Giles, D. Smith, J. Colloid interf. Sci. (1974).47, 755-765.
- [47] BENHAMED, Imane. "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015), p. 12, 22, 23, 24.
- [48] BOUCIF Assia Epouse Allam. " Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre." thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, (2008 /2009), p. 11, 12, 14.

- [49] BENAMROUI, Faouzia. "Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture." thèse de magister en Génie Chimique Université Ferhat Abbas Setif-1 Ufas (Algérie), (2015), p. 76.
- [50] SALAH, Nadjat Hadj. "Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe." thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes Français, (2012), p. 29, 31, 32.
- [51]- Bouziane N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri- Constantine, 30/05/2007.
- [52] KOLLER, Emilian. Génie chimique. Dunod, (2010), p. 399, 400, 408, 409.
- [53] SUN et MEUNIER 2007.
- [54] M. Hemati « L'adsorption Industrielle» Inp Enciacet A7.
- [55] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44 (2013) 646-653.
- [56] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. of Environmental chemical Engineering 2 (2014) 220-229.
- [57] F.A. DiGiano, A.S. Natter. Disperse dye-carrier interactions on activated carbon. J. Water Pollut. Control Fed. 49 (1977) 235–244.
- [58] G.M. Walker, L.R. Weatherley. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. Water Res. 33 (1999) 1895–1899.
- [59] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N.A. Ahmad. Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons. Sep.Sci. Technol. 36 (2001) 91–102.
- [60] R.W. Kuennen, R.M. Taylor, K. Van Dyke, K. Groenevelt. Removing lead from drinking water with a point-of-use GAC fixed-bed adsorber. J. Am. Water Works Assoc. 84 (1992) 91–101.
- [61] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais. Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons. Carbon 36 (1998) 11–17.

- [62] C. Gabaldon, P. Marzal, A. Seco, J.A. Gonzalez. Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 1039–1053
- [63] J.S. Zogorski, S.D. Faust, J.H. Haas. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 55 (1976) 329–341.
- [64] J.T. Paprowicz. Activated carbons for phenols removal from wastewaters. *Environ. Technol.* 11(1990) 71–82.
- [65] P.A.M. Mourao, P.J.M. Carrott, M.M.L.Ribeiro Carrott. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon* 44 (2006) 2422–2429.
- [66] K. Urano, E. Yamamoto, M. Tonegawa, K. Fujie. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Water Res.* 25 (1991) 1459–1464.
- [67] M.C. Lee, J.C. Crittenden, V.L. Snoeyink, M. Ari. Design of carbon beds to remove humic substances. *J. Environ. Eng. ASCE* 109 (1983) 631–645.
- [68] M.E. Flentje, D.G. Hager. Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. *J. Am. Water Works Assoc.* 56 (1964) 191.
- [69] S. Lalezary, M. Pirbazari, M.J. McGuire. Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-and odor-producing organics. *J. Am. Water Works Assoc.* 78 (1986) 76–82.
- [70] GUEYE. M. (2009). Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE). Mémoire de Master. 51p.
- [71] GUERRADI I, HECHACHNA A (2013). - L'utilisation industrielle du charbon actif. Mémoire de Licence, Université Amar Thladji, Algérie, 26p.
- [72] BOUACHERINE S. (2013). Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, Algérie
- [73] RODRIGUEZ-REINOSO F, MOLINA-SABIO M. (1998). Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 271-294.

- [74] BOONAMNUAYVITAYA V., CHAIYA C., TANTHAPANICHAKOON W. (2004). The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue, *J. Chem. Eng. Japan*, 37 (12), 1504-1512.
- [75] COLIN-CRUZ A., BARRERA-DIAZ C., JIMENEZ MALEON M.C.M., CHEICK FALL (2003). Activated Carbon from Sewage Suldges. Fourth European Congress of Chemical Engineering ECCE 4. GRANADA (Spain). 21-25.
- [76] KANIA N. (2010). Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils ET des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de Doctorat. Université d'Artois, 148p.
- [77] MOUHAMED LAMINE BA. (2008). Adsorption de métaux lourds dans des eaux usées par des charbons actifs préparés à partir de biomasses locales. Mémoire d'ingénieur, 49p
- [78] SEDIRA N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister, Université. Mohamed-Chérif Messaidia, 119p.
- [79] SEKIRIFA M L. (2013). Étude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes application au traitement d'effluent aqueux. Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar. Algerie, 99p.
- [80] KAFACK T. (2012). Étude des performances des charbons actifs préparés à partir de biomasses tropicales pour l'élimination du chrome et diuron en milieu aqueux. Mémoire de Master. 54p.
- [81]: ROBERT A. CHARVAT Charvat and Associates, Inc Cleveland, Ohio: coloring of plastics, 2004.
- [82] Bouchelta Chafia , «étude de l'adsorption des métaux Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} sur charbon actif en grain. modélisation » mémoire magister, Université Badji Mokhtar- Annaba (2003)

CHAPITRE II :

- [1] R. Baccar, M. Sarra, 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] Tzong-Horng Liou. 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. Yue, B. Gao, L. Huang. X. Xu, Q. Li. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 790-797.

[4] N. Wibowo, L. Setyadi, 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.

CHAPITRE III :

[1] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218 (2011) 226-233.

[2] Y. S. HO. Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern, *Water Res.*, 37 (2003) 2323-2330

[3] Lei Yu, Yong-ming lu. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 220-229.

[4] A.K. Kushwaha, N. Gupta, 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.

[5] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 122-130.

[6] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, *Fluid Phase Equilibria*, 317(2012) 9-14.

[7] S. Dawood, T. K. Sen. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 46 (2012) 1933-1946.

[8] Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *Water Research*, 44 (2010) 1489-1497.

[9] H. QiuHong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 (2007) 191-199



ANNEXE

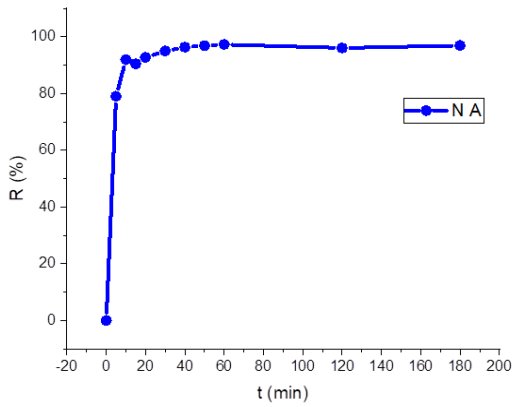


Figure1 :cénitique 4-nitro phénol avec charbon actif

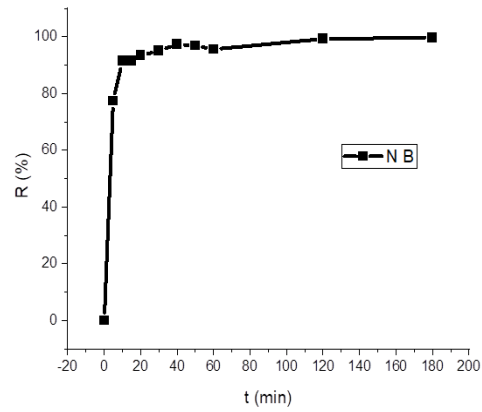


Figure 2:cénitique 4-nitro phénol avec biochar

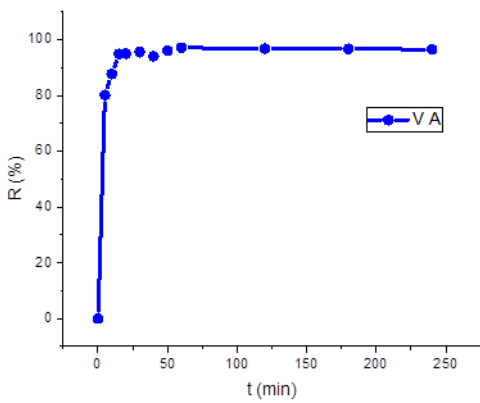


Figure 3:cénitique méthyl violeté avec charbon actif

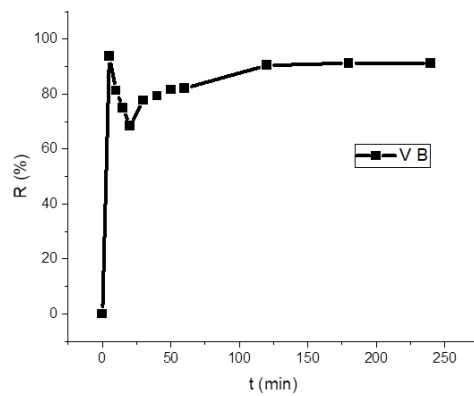


Figure4 :cénitique méthyl violeté avec biochar

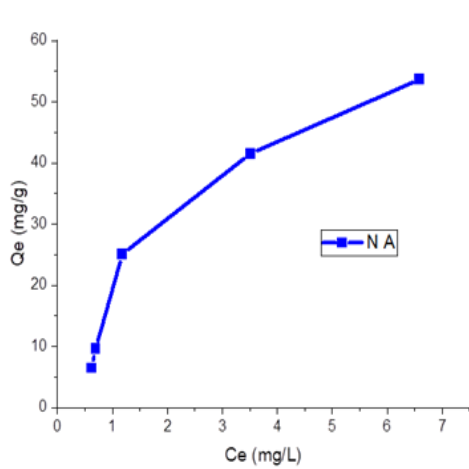


Figure5 : isotherme 4-nitro phénol avec charbon actif

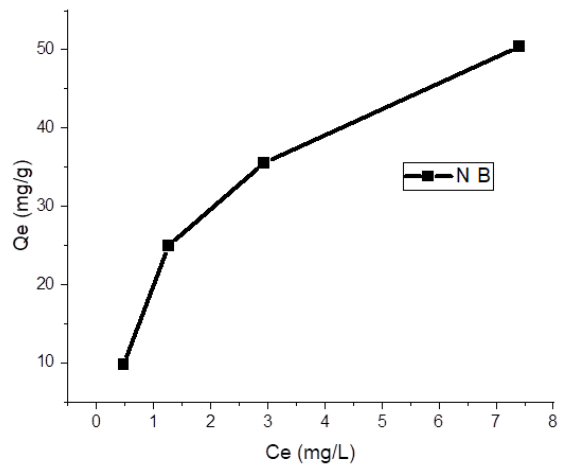


Figure 6: isotherme 4-nitro phénol avec biochar

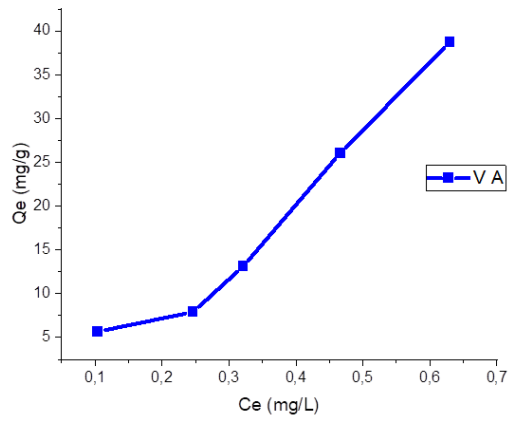


Figure 7: isotherme méthyl violeté avec charbon actif

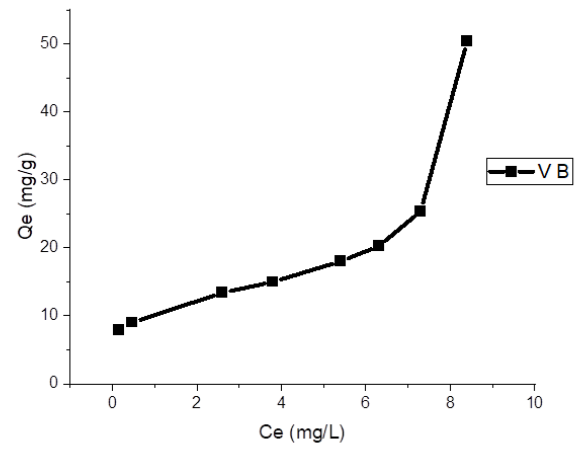


Figure 8: isotherme méthyl violeté avec biochar