

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITÉ BLIDA 1



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER 2 EN GENIE DES
PROCEDES**

Spécialité : TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX

Thème

Modélisation de l'adsorption de la Rhodamine B et du Méthyle orange sur le charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes (CAP) et le charbon actif commercial (CAC) : Etude comparative

Réalisé par :

CHERGUI Adel

Encadré par :

M^{me} : CHENNOUF Z.

Promotion : 2014

DEDICACE

A TOUS QUI ME SONT CHERS...

ملخص

الهدف من هذا العمل هو إعطاء دراسة مقارنة بين الكربون المنشط التجاري والكربون المنشط أعدت من نواة التمر في امتزاز والميثيل البرتقالي. اتسمت المواد التي تم الحصول عليها رودامين ب. وقد أجريت هذه الدراسة الامتزاز لمدة الأصباغ في المرحلة المائية مع درجة حرارة 25 درجة مئوية مع التحريك المستمر لنوعين من الكربون المنشط. يتم التوصل إلى توازن في نفس الوقت تقريبا لكلا الكربون المنشط النظري هو أكثر تمثيلا لهذين النوعين من الفحم في نمذجة الحركية.

النمذجة فروندليش معامل الارتباط أفضل-L والأيسوثيرم الامتزاز هي يوفر كل نوع

كلمات البحث: الامتزاز، الكربون المنشط، نواة التمر، برتقالي الميثيل، رودامين ب

Résumé

L'objectif du présent travail est de donner une étude comparative entre le charbon actif commercial CAC et le charbon actif préparé à partir de (noyaux de dattes) CAP dans l'adsorption de la rhodamine B et le méthyl orange. Le charbon actif déjà a été préparé. Le matériau obtenu a été caractérisé.

Cette étude d'adsorption a été effectuée pour les deux colorants en phase aqueuse avec une température de 25°C sous agitation constante pour les deux sortes de charbon actif. L'équilibre est atteint presque en même temps pour les deux charbons actifs.

Le pseudo deuxième ordre est plus représentatif sur les deux types de charbons dans la modélisation de la cinétique.

Les isothermes d'adsorption sont toutes du type L, la modélisation par frendlich présente le meilleur coefficient de corrélation.

Mots clés : adsorption, Charbon actif, Noyaux de dattes, rhodamine B, méthyl orange

Abstract

The objective of this work is to give a comparative study between the commercial activated carbon and activated carbon CAC prepared from (date stones) CAP in the adsorption of rhodamine B and methyl orange. Activated carbon has been already prepared. The material obtained was characterized.

This study adsorption was performed for two dyes in an aqueous phase with a temperature of 25 ° C with constant stirring for two kinds of activated carbon. Equilibrium is reached at almost the same time for both activated carbons.

The nickname twelfth order is more representative of the two types of coal in modeling the kinetics.

The adsorption isotherms are all type L, frandlich modeling has the best correlation coefficient.

Keywords: adsorption, activated carbon, Cores dates, rhodamine B, methyle orange.

Abréviations

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes :

Qads: La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

Qm: La capacité maximale d'adsorption (g/g)

K1: La constante cinétique d'adsorption du premier ordre

K2: La constante cinétique d'adsorption du deuxième ordre

K_L : La constante cinétique de Langmuir

K_F : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

C: Concentration des colorants dans la phase liquide (mg/l)

C₀: Concentration initial des colorants (mg/l)

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

CAP : Charbon actif en poudre

CAG : charbon actif en grains

CAC : charbon actif commercial

CAP : Charbon actif préparé

ND : noyaux de dattes

RhB : Rhodamine B

MO : méthyle orange

Remerciements

Tous d'abord je remercie mon grand Dieu pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

Je tiens à remercier ma promotrice M^{me} CHENNOUF Z pour son encadrement, son soutien tout long de mon travail ainsi que son aide documentaire et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier les membres de jury ,pour l'honneur qu'il me font d'accepter la tache d'examiner mon travail.

Je n'oublie pas de remercier l'ensemble des enseignants de L'université SAAD DAHLAB (BLIDA) pour toutes les connaissances acquises auprès d'eux et qui ont beaucoup contribuer pour la réalisation de ce travail.

Je remercie également M^{elle}BOURAKCHI SELMA pour soutien et sou aide précieuse pour la rédaction de ce manuscrit.

Sommaire

Introduction générale	1
Première partie : Etude bibliographique	
Chapitre 1 : Le phénomène d'adsorption	
Introduction	3
1. Généralité sur l'adsorption	3
1.1. Types d'adsorption	4
1.1.1. Adsorption chimique	4
1.1.2. Adsorption physique	4
1.2. Description du mécanisme d'adsorption	5
1.3. La cinétique d'adsorption	6
1.3.1. Modélisation de cinétique d'adsorption	6
1.3.1.1. Modèle pseudo-ordre 1	6
1.3.1.2. Modèle pseudo-ordre 2	7
1.3.2. Les facteurs influençant l'adsorption	7
1.3.2.1. La température	8
1.3.2.2. Natures de l'adsorbant	8
1.3.2.3. Natures de l'adsorbat	8
1.3.2.4. Orientation des molécules	8
1.3.2.5. Surface spécifique	8
1.3.3. Paramètres affectant l'adsorption	9
1.3.3.1. Caractéristiques de la molécule adsorbée	9
1.3.3.1.1. Taille des molécules adsorbées	9
1.3.3.1.2. La solubilité	9
1.3.3.1.3. Constante d'acidité (pKa)	9
1.3.3.1.4. Polarité et la polarisabilité de la molécule adsorbée	9
1.3.3.2. Structure de l'adsorbant	10
1.3.3.3. Capacité d'adsorption	10
1.4. Les isothermes d'adsorption	10
1.4.1. Classification des isothermes d'adsorption	10
1.4.2. Modèles d'isothermes	12
1.4.2.1. Isotherme de Langmuir	12
1.4.2.2. Isotherme de Freundlich	13

2. Les applications de l'adsorption	14
Chapitre 2 : le charbon actif	
Introduction	15
1. Charbon actif	15
1.1. Mode de préparation du charbon actif	16
1.1.1. Carbonisation	16
1.1.2. Activation	16
1.2. Régénération du charbon actif	17
1.3. Structure physique et chimique du charbon actif	17
1.3.1. La structure physique, porosité et surface spécifique	18
1.3.2. La structure chimique, fonctions de surface	18
1.4. Les types de charbon actif	19
14.1. le charbon actif en poudre (CAP)	19
1.4.2. le charbon actif en grains (CAG)	20
1.5. Applications des charbons actifs	21
2. Charbon actif par noyaux de dattes	22
2.1. Les noyaux de dattes	23
2.2. Caractéristiques physico-chimiques et minérales des ND	23
2.2.1. Caractéristiques physiques du ND	23
2.2.2. Composition chimique du noyau de datte	24
2.2.3. Composition en éléments minéraux	24
Chapitre 3 : Matériaux et méthodes expérimentales	
Introduction	25
1. Matériaux utilisés	25
1.1. Adsorbats étudiés	25
1.1.1. Rhodamine B (RhB)	25
1.1.2. Méthyle orange	25
1.2. Adsorbant utilisé	26
2. Méthodes expérimentales	26
2.1. Principe	26
2.2. Préparation des solutions	26
2.3. Titrage acido-basique de Boehm	27
2.4. Le titrage de masse	27

2.5. Application à l'adsorption	27
2.5.1. Cinétique d'adsorption	27
2.5.2. Etablissement de l'isotherme d'adsorption	28
2.5.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant	29
2.5.2.2. Effet de pH	29
3. Le calcul des quantités adsorbées.....	30
Chapitre 4 : Résultats et discussions	
Introduction	30
1. Caractérisation texturale	31
1.1. Titrage de masse	31
1.2. La surface spécifique de BET	31
1.3. Application à l'adsorption	32
1.3.1. La cinétique d'adsorption	32
1.3.2 Paramètre affectant l'adsorption	34
1.3.2.1 Effet de la concentration initiale en polluant	34
1.3.2.2. Effet de la masse	36
1.3.2.3. Effet du pH.....	37
1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	39
2. Isothermes d'adsorption	40
3. Modélisation des isothermes d'adsorption	42
4. le rendement	43
Conclusion générale	44
Annexes	
Références	

Abréviations

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes :

Qads: La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

Qm: La capacité maximale d'adsorption (g/g)

K1: La constante cinétique d'adsorption du premier ordre

K2: La constante cinétique d'adsorption du deuxième ordre

K_L : La constante cinétique de Langmuir

K_F : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

C: Concentration des colorants dans la phase liquide (mg/l)

C₀: Concentration initial des colorants (mg/l)

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

CAP : Charbon actif en poudre

CAG : charbon actif en grains

CAC : charbon actif commercial

CAP : Charbon actif préparé

ND : noyaux de dattes

RhB : Rhodamine B

MO : méthyle orange

Liste des figures

Chapitre 1 :	
Figure 1.1 : Représentation du phénomène d'adsorption sur la surface d'un pore ...	3
Figure 1.2 : Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif	6
Figure 1.3 : Classes des isothermes d'après Gilles et Coll	11
Chapitre 2 :	
Figure 2.1 : Structure physico-chimique du charbon actif	19
Figure 2.2 : Le fruit de datte et le noyau	23
Chapitre 3 :	
Figure 3.1 : Structure du Rhodamine B (RhB)	25
Figure 3.2 : Structure du méthyle orange	26
Figure 3.3 : Image représentatif des solutions mères de méthyle orange et de rhodamine B	27
Figure 3.4 : image représentatif d'un secoueur	29
Chapitre 4 :	
Figure 4.1 : Cinétique d'adsorption du Rhodamine $Q=f(t)$	33
Figure 4.2 : Cinétique d'adsorption du Méthyle orange $Q=f(t)$	33
Figure 4.3 : Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption du Rhodamine $Q=f(t)$	35
Figure 4.4 : Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption du méthyle orange $Q=f(t)$	35
Figure 4.5 : Effet de la masse sur l'adsorption de la Rhodamine B	37
Figure 4.6 : Effet de la masse sur l'adsorption de Méthyle orange	37
Figure 4.7 : Effet du pH sur l'adsorption de la Rhodamine B	38
Figure 4.8 : Effet du pH sur l'adsorption de Méthyle orange	39
Figure 4.9 : Isotherme d'adsorption $Q=f(C_e)$ pour le Rhodamine	42
Figure 4.10 : Isotherme d'adsorption $Q=f(C_e)$ pour méthyle orange	42

Liste des tableaux

Chapitre 1 :

Tableau 1.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique ..	5
--	---

Chapitre 2 :

Tableau 2.1 : Principales caractéristiques du charbon actif	15
Tableau 2.2 : Les avantages et les inconvénients du CAP	20
Tableau 2.3 : Les avantages et les inconvénients de CAG	20
Tableau 2.4 : Composition chimique des noyaux de dattes	24
Tableau 2.5 : Composition en éléments minéraux des noyaux de dattes	24

Chapitre 3

Tableau 3.1. Tableau représentatif des caractéristiques des deux colorants.....	30
--	----

Chapitre 4 :

Tableau 4.1. Les valeurs du point de charge nulle des deux types de charbon actif	30
Tableau 4.2 : Propriétés poreuses de charbon actif préparé à base de noyaux de dattes	31
Tableau 4.3 : La quantité maximale adsorbée (Q_{max})	35
Tableau 4.4 : Les constantes et les coefficients de corrélations de premier et second ordre pour le charbon actif préparé CAP	39
Tableau 4.5 : Les constantes et les coefficients de corrélations de premier et second ordre pour le charbon actif commercial CAC	39
Tableau 4.6 : Les paramètres caractéristiques du modèle mathématique Langmuir et Freundlich appliqué à l'isotherme pour les deux types de charbon actif	43

Liste des figures

Chapitre 1 :

Figure 1.1 : Représentation du phénomène d'adsorption sur la surface d'un pore ...	3
Figure 1.2 : Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif	6
Figure 1.3 : Classes des isothermes d'après Gilles et Coll	11

Chapitre 2 :

Figure 2.1 : Structure physico-chimique du charbon actif	19
Figure 2.2 : Le fruit de datte et le noyau	23

Chapitre 3 :

Figure 3.1 : Structure du Rhodamine B (RhB)	25
Figure 3.2 : Structure du méthyle orange	26
Figure 3.3 : Image représentatif des solutions mères de méthyle orange et de rhodamine B	27
Figure 3.4 : image représentatif d'un secoueur	29

Chapitre 4 :

Figure 4.1 : Cinétique d'adsorption du Rhodamine $Q=f(t)$	33
Figure 4.2 : Cinétique d'adsorption du Méthyle orange $Q=f(t)$	33
Figure 4.3 : Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption du Rhodamine $Q=f(t)$	35
Figure 4.4 : Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption du méthyle orange $Q=f(t)$	35
Figure 4.5 : Effet de la masse sur l'adsorption de la Rhodamine B	36
Figure 4.6 : Effet de la masse sur l'adsorption de Méthyle orange	37
Figure 4.7 : Effet du pH sur l'adsorption de la Rhodamine B	38
Figure 4.8 : Effet du pH sur l'adsorption de Méthyle orange	38
Figure 4.9 : Isotherme d'adsorption $Q=f(C_e)$ pour le Rhodamine	41
Figure 4.10 : Isotherme d'adsorption $Q=f(C_e)$ pour méthyle orange	41
Figure 4.11 : $R\%=f(t)$ pour le Rhodamine.....	43
Figure 4.12 : $R\%=f(t)$ pour le Méthyle orange.....	43

Introduction Générale

Introduction :

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

En effet, les colorants contenus dans les effluents de textile sont non biodégradables et nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader (coagulation-floculation, oxydation, ultrafiltration, les résines échangeuses d'ions, adsorption sur charbon actif...). Cependant, l'utilisation de ces techniques reste limitée à cause du coût de traitement élevé ou des difficultés de gestion des boues qui en résultent.

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants mais l'inconvénient est que le charbon actif coûte cher et demande de grands investissements (oxydation, broyage, tamisage, activation, conditionnement).

Le but de ce présent travail est de tester, comparer les performances de l'adsorption de notre charbon actif fabriqué à l'échelle du laboratoire de l'université à partir de (noyaux de dattes) avec un charbon actif commercial. L'adsorption concerne la dépollution de l'eau contaminée par deux colorants : la rhodamine B et le méthyl orange.

Ce manuscrit est composé de deux parties :

La première partie est une synthèse bibliographique qui contient deux chapitres :

- Chapitre 1, présente une synthèse bibliographie relative sur l'adsorption ainsi que leurs applications dans le domaine de traitement des eaux usées.
- Le chapitre 2 fait le point sur l'état des connaissances concernant le charbon actif, types et domaines d'application. Enfin, on donne un aperçu global sur le charbon actif à base de noyaux de dattes.

La seconde partie est une étude expérimentale subdivisée en deux chapitres :

- Dans le troisième chapitre, nous nous focalisons sur la procédure expérimentale. Nous présentons les matériaux utilisés ainsi que les méthodes expérimentales utilisés lors de notre étude.
- le chapitre 4, est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats de comparaison des performances de l'adsorption entre le charbon actif préparé et le charbon actif commercial.

Enfin une conclusion de l'étude est exposée.

Première partie:

Etude Bibliographique

Deuxième partie:

Etude expérimentale

Introduction :

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter les connaissances fondamentales sur l'adsorption, isothermes d'adsorption et domaines d'application. Sur ces problématiques, la littérature est très riche, qu'il serait vain de vouloir en dresser une bibliographie exhaustive en quelques pages. Ainsi, nous nous référons à un nombre restreint de travaux, se rapporte directement au phénomène d'adsorption.

1. Généralité sur l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et, pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waals.

Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

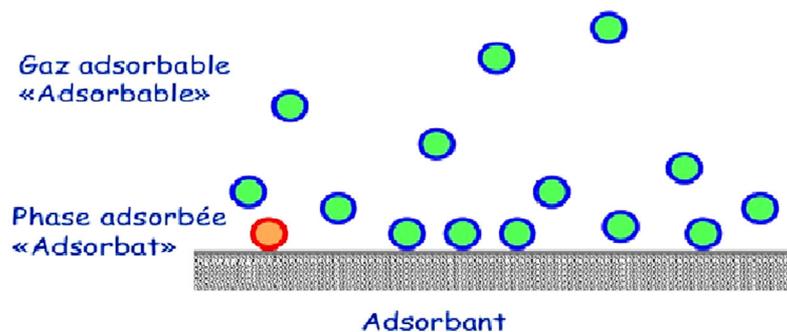


Figure 1.1 : Représentation du phénomène d'adsorption sur la surface d'un pore.

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces.

Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour laquelle se produira une adsorption préférentielle d'un soluté par rapport aux autres solutés du mélange.

Ces phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel et sont dus à des forces d'interaction essentiellement physiques [1].

1.1. Types d'adsorption :

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

1.1.1. Adsorption chimique :

Dans la chimisorption, la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat est due à des forces chimiques. Ces forces sont plus grandes que les forces de van der Waals. Le phénomène est généralement irréversible. Donc, la désorption est plus difficile. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques [2].

L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption. L'adsorption chimique est un phénomène qui dépend de l'affinité particulière entre un adsorbat et un adsorbant. Sa chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mole [3,4].

1.1.2. Adsorption physique :

Appelée également physisorption. Elle est due principalement aux liaisons de van der Waals, qui prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaires entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles [4].

Les forces de physisorption sont deux types :

- Les forces de dispersion (van der Waals).
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.

En outre, ce type d'adsorption se caractérise par sa réversibilité relativement facile ainsi que par son manque de spécificité. L'adsorption est en général très rapide. La chaleur libérée (phénomène exothermique) est de l'ordre de 1 à 10 kcal / mole [4].

Tableau 1.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [5]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10Kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouches

1.2. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

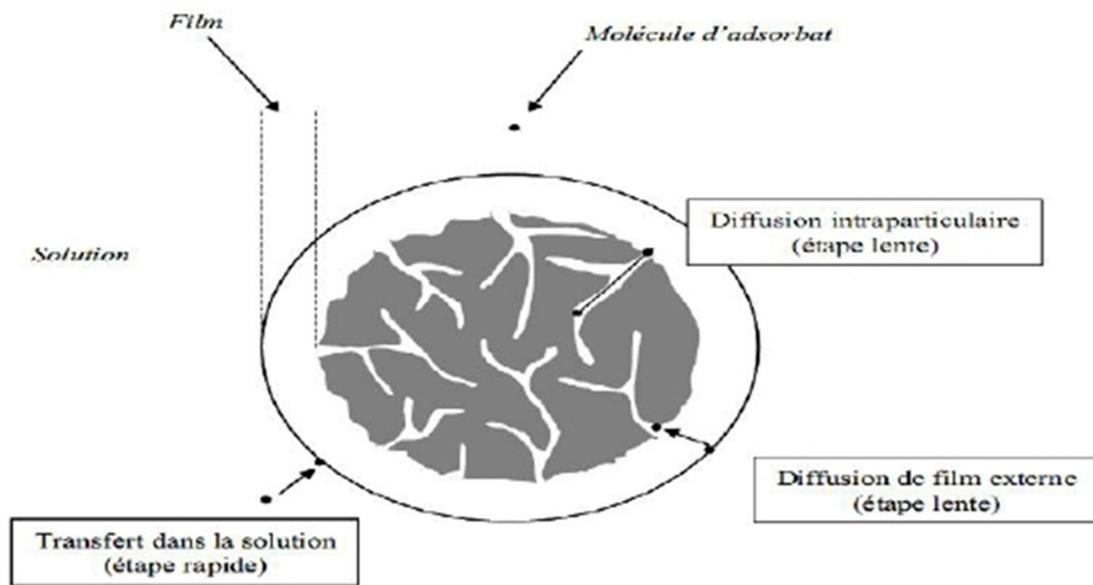


Figure 1.2 : Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif [6].

1.3. La 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. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques [7-9], nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides [10, 11].

1.3.1. Modélisation de cinétique d'adsorption :

De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée, ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

1.3.1.1. Modèle pseudo-ordre 1 :

Lagergren, (1898) propose un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes.

$$q = q_e (1 - e^{-Kt}) \quad (\text{Equation 1.1})$$

Où

q_e et q (mg/g) représentent respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t » ; k (min^{-1}) représente la constante cinétique de la réaction chimique.

1.3.1.2. Modèle pseudo-ordre 2 :

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second-ordre a été développé (Ho et al. 1998), (Ho et al. 2000). Il a permis de décrire correctement la fixation du cuivre, du nickel et du plomb sur de la tourbe. En effet, l'hétérogénéité des sites réactionnels de ce type de matériau ne permet pas d'imaginer que la sorption des espèces métalliques est simplement d'ordre un. Plus généralement, Ho et al. (1999) recensent soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, Colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation. Ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases : une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

$$q = (q_e)^2 K_2 t / (1 + q_e K_2 t) \quad (\text{Equation 1.2})$$

Où

k_2 (mg/g.min) représente la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

1.3.2. Les facteurs influençant l'adsorption :

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

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

1.3.2.1. La température :

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé la température.

1.3.2.2. Nature de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce 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. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

1.3.2.3. Nature de l'adsorbat :

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

1.3.2.4. Orientation des molécules :

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

1.3.2.5. Surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

1.3.3. Paramètres affectant l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

1.3.3.1. Caractéristiques de la molécule adsorbée :

1.3.3.1.1. Taille des molécules adsorbées :

D'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

1.3.3.1.2. La solubilité :

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

1.3.3.1.3. Constante d'acidité (pKa) :

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [12, 13].

1.3.3.1.4. Polarité et la polarisabilité de la molécule adsorbée :

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène.) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.

1.3.3.2. Structure de l'adsorbant :

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet, plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) [14]. D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption [15].

1.3.3.3. Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [16] :

$$Q_e = (C_e - C_t) \cdot V/m \quad \text{(Equation 1.3)}$$

Sachant que :

Q_e : Capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹).

C_e : Concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹) à t=0.

C_t : Concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (Litre).

M : Masse du support (g)

1.4. Les isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière, les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

1.4.1. Classification des isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbant/adsorbé étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et coll.[17]

En quatre principales classes (**S**: Sigmoide, **L**: Langmuir, **H**: Haute affinité, **C**: Partition Constante), les isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [18]. (Figure 1.3).

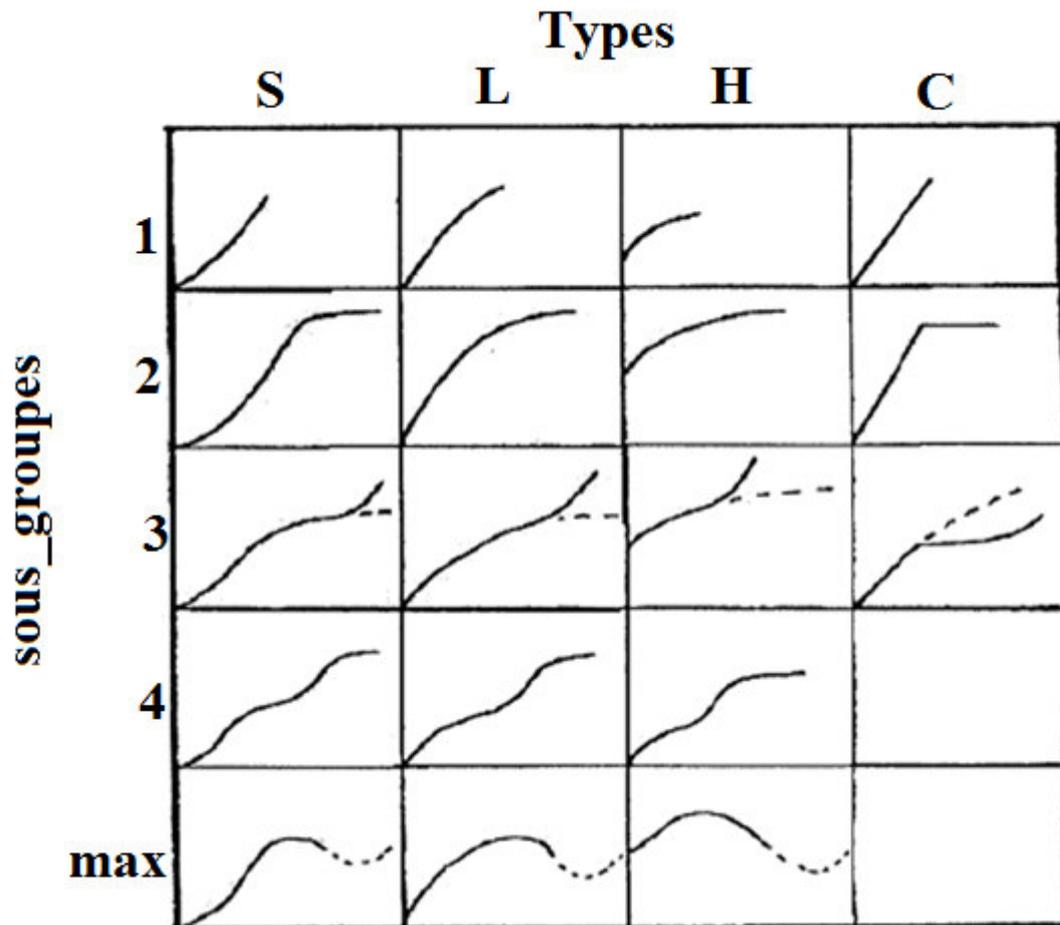


Figure 1.3 : Classes des isothermes d'après Gilles et Coll [17].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

a. Les isothermes de type C :

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L.kg^{-1}$).

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [19].

b. Les isothermes de type L :

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [19]. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant.

c. Les isothermes de type H :

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

d. Les isothermes de type S:

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative.

1.4.2. Modèles d'isothermes :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante. Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

1.4.2.1. Isotherme de Langmuir :

La théorie de Langmuir [20] permet de rendre compte d'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- 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, il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = Q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \quad (\text{Equation 1.4})$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

Q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption le terme $K_L C_e$ tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut-être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra : $Q_e = Q_m \cdot K_L C_e$.

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1 ce qui implique que Q tend vers Q_m . La linéarisation de l'équation donne :

$$C_e / Q_e = [1 / Q_m] \cdot C_e + 1 / (K_L \cdot Q_m) \quad (\text{Equation 1.5})$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1 / Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1 / (K_L \cdot Q_m)$.

1.4.2.2. Isotherme de Freundlich :

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution. L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{Equation 1.6})$$

Avec

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.

$1/n$: Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéarisée :

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_F + 1/n \text{ log } C_e \quad (\text{Equation 1.7})$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant, ainsi on distingue :

- $1/n = 1$: L'isotherme linéaire de type C ;
- $1/n > 1$: L'isotherme concave de type S ;
- $1/n < 1$: L'isotherme convexe de type L
- $1/n \ll 1$: L'isotherme de type H.

2. Les applications de l'adsorption :

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances réagissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz [21], qui permet de sauver des milliers de vies humaines.

De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du

glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution, par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc....), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silica gel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface.

Chapitre 1:

Le phénomène

d'adsorption

Introduction :

De nos jours la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, concrètement à partir des déchets végétaux.

Elaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est intéressant du point de vue économique car c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base [22].

Différentes études ont été consacrées à la production et la caractérisation de charbons activés provenant de matériaux de différentes sources végétales [23, 24, 25].

Les charbons actifs sont les premiers matériaux adsorbants utilisés à l'échelle industrielle notamment pour la décoloration de sirop de sucre en Angleterre dès 1794. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XX^{ème} siècle, ils ont fait l'objet de nombreuses recherches leurs permettant de devenir un produit industriel conventionnel, mais aussi de haute technologie [26]. Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement de l'eau.

1. Charbon actif :

Un Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [27]. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. Les caractéristiques de charbon actif sont données dans le tableau ci dessous :

Tableau 2.1 : Principales caractéristiques du charbon actif [Benefield et coll., 1982].

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 μ m. Granules : 0,55-1,05 μ m. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre, la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface. Les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons. Outre ces propriétés adsorbantes, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules.

1.1. Mode de préparation du charbon actif :

La préparation du charbon actif se base sur de deux étapes : la carbonisation et l'activation [28].

1.1.1. Carbonisation :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées, les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

1.1.2. Activation :

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis laver et sécher. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule

étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée, les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. [29]

1.2. Régénération du charbon actif :

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. Il existe un certain nombre de techniques de régénération : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique. [30]

1.3. Structure physique et chimique du charbon actif :

1.3.1. La structure physique, porosité et surface spécifique :

La structure du charbon actif se rapproche du graphite, plus particulièrement de celle du charbon microcristallin (Dubinin et Stoeckli, 1980 ; Noll et coll., 1992). Du fait de l'activation, elle est constituée de nombreux pores de taille variable qui permettent de développer une surface interne très grande. La surface spécifique, exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, et la distribution des diamètres des pores constituent ainsi deux paramètres clés du charbon. La surface spécifique est mesurée par diverses méthodes, généralement basées sur l'adsorption de gaz (Le Cloirec et Martin, 1984). Classiquement, les charbons actifs présentent une aire spécifique allant de 500 à 1500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (Masschelein, 1996).

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des polycycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon. On peut distinguer trois classes de pores, selon leur taille, les macropores, les mésopores et les micropores :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m^2/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m^2/g) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent

se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Les mésopores constituent des intermédiaires entre les macro et les micropores, ils ont donc une influence surtout au niveau de la cinétique de l'adsorption.

- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats l'intérieur des particules du charbon actif.

1.3.2. La structure chimique, fonctions de surface :

De nombreux hétéroatomes (oxygène notamment) sont présents sur le squelette carboné du charbon et sont à l'origine de groupements fonctionnels formés lors de l'activation. Ces groupements fonctionnels et des impuretés (métaux et alcalins principalement) renforcent les propriétés adsorbantes du matériau et constituent des sites d'adsorption pour les composés polaires. Garten et coll. (1957) ont initialement identifié les fonctions phénolique, lactone et lactone combinée avec le groupement phénol. Boehm (1966) a classé les fonctions de surface acides en 4 catégories, qui sont :

- Groupe I : fonctions acides relativement fortes (acides carboxyliques).
- Groupe II : fonctions lactones.
- Groupe III : fonctions phénoliques.
- Groupe IV : fonctions carbonyles.

Quand aux fonctions de surface basiques, les fonctions de type chromène (Garten et Weiss, 1957) ou de type pyrone (Boehm et Voll, 1970) ont été proposées. Comme l'illustre la figure 2.1, c'est la combinaison des propriétés de la porosité et des fonctions de surface qui va avoir une influence sur l'adsorption, plus ou moins sélective, des composés organiques.

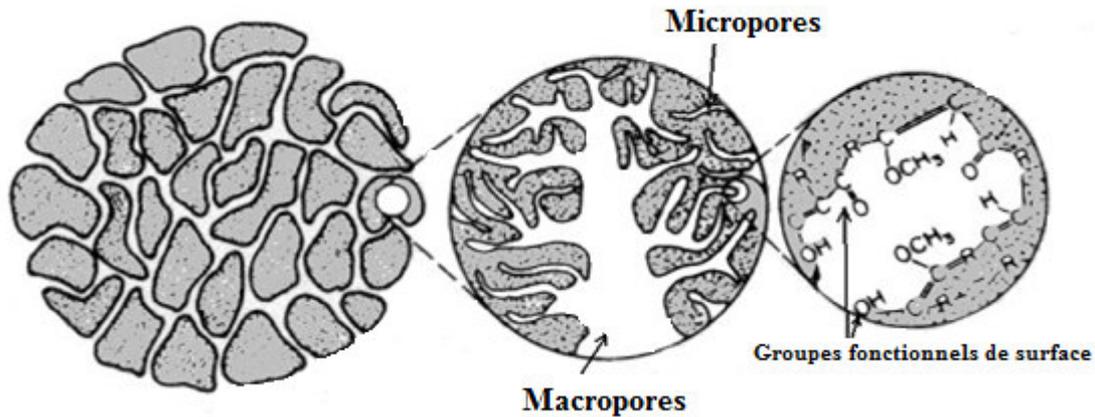


Figure 2.1 : Structure physico-chimique du charbon actif (adapté de Weber, 1984).

C'est ainsi que dans le cas d'une molécule non dissociée, l'adsorption est influencée par la structure carbonée poreuse alors que dans le cas d'une molécule ionisée, les groupements fonctionnels de surface sont prépondérants (Julien et coll., 1994). De même, Gaïd et coll. (1982) suggèrent que les molécules de grande masse moléculaire, telles que les substances humiques, s'éliminent préférentiellement grâce à un charbon macroporeux possédant de nombreuses fonctions de surface. Au contraire, selon les mêmes auteurs, l'élimination de petites molécules requiert un charbon mésoporeux et est favorisée par un nombre de groupes fonctionnels important.

1.4. Les types de charbon actif :

Le charbon actif est mis en œuvre sous la forme d'une poudre très finement divisée maintenue en suspension par agitation un temps suffisant pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint, ou bien encore sous forme de grains dans un li analogue à ceu des filtres à sable [31].

1.4.1. Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon en poudre se présente sous forme de particules de dimension comprise entre 10 et 50 μm et est le plus souvent utilisé en combinaison avec les traitements de fabrication. Il est introduit en continu dans l'eau avec les réactifs de floculation. Il se trouve inséré dans les floccs et est ensuite extrait de l'eau avec eux (boues) [32].

L'utilisation de charbon actif en poudre dans la boucle de recirculation d'un ultrafiltre permet une élimination des matières organiques dissoutes, complémentaire de la membrane, c'est le procédé cristal [32].

Tableau 2.2 : Les avantages et les inconvénients du CAP.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Les CAP sont environ 2 à 3 fois moins chers que les CAG (peu coûteux). - Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue. - Leur cinétique d'adsorption est rapide. - Favorise la décantation. - Leur emploi ne nécessite qu'un investissement réduit quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation-décantation 	<ul style="list-style-type: none"> - La régénération est impossible. - Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès. - La détection des points de pollution est problématique. - La concentration applicable est limitée à 80 mg/l. - Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosages discontinus ou de faible importance.

1.4.2. Le charbon actif en grains (CAG) :

Le charbon granuleux s'utilise sous forme de lits filtrants. C'est le procédé logique d'extraction par adsorption, au fur et à mesure que la concentration de l'eau en produits adsorbables diminue est mise en contact avec des couches de charbon de plus en plus pur. en conservant une vitesse suffisamment importante, il est possible d'extraire totalement les corps adsorbables.

On peut considérer le procédé de filtration sur charbon granuleux comme un procédé de finition particulièrement bien adapté à l'élimination d'un apport continu et modéré de matières polluantes adsorbables. Il faut cependant tenir compte du fait que le lit filtrant constitue une barrière efficace contre une vague de pollution [33].

Tableau 2.3 : Les avantages et les inconvénients de CAG.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant. • Il est facile à manipuler. • Sa régénération est possible. 	<ul style="list-style-type: none"> • La cinétique d'adsorption est lente. • Il est plus coûteux que le CAP.

1.5. Applications des charbons actifs :

Les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. d'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation.

a. Traitements des eaux :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couvertex de Aïn-Djasser, Wilaya de Batan, pour l'élimination des colorants.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.

b. Adsorbant :

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat) [34].

c. Support catalytique :

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (Poudre, granules, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...). De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [35].

d. Catalyseur :

Le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant.

2. Charbon actif par noyaux de dattes :

La propriété principale des charbons actifs semble liée à la présence de micropores responsables de leur pouvoir adsorbant tandis que les macropores et les mésopores s'apparentent à des conducteurs de fluides vers la surface interne (Addoun et al. 2000).

Les précurseurs du charbon peuvent être d'origine botanique (les noyaux de fruits entre autres), minérale (charbon par exemple) ou issus de matériaux polymères tel que le caoutchouc. Les déchets agricoles lignocellulosiques (substances organiques et inorganiques) contiennent des valeurs élevées en carbone environ 50% (Banat et al. 2003) sont considérés comme une bonne source de production du charbon actif (Haimour et Emeish, 2006). D'après Addoun et al. (2000), les résultats obtenus, montrent que la carbonisation de noyaux de dattes, peuvent conduire à l'obtention de charbon actif, qui pourra avoir des applications diverses : purification des gaz, élimination des phénols, traitement des eaux polluées et dans la pharmacologie (Alhamed., 2009, Bouchelta et al. 2008).

Le charbon actif produit par les noyaux de dattes a une capacité d'adsorption élevée qui permet d'éliminer le chrome (Cr) toxique de différentes solutions, due à sa caractéristique physico-chimique, El Nemer et al. (2007). Leur processus a été employé pour évaluer la capacité maximum d'adsorption.

2.1. Les noyaux de dattes :

Le noyau représente 7 à 30% de la datte entière. Il a longtemps été utilisé comme alimente bétails des dromadaires et chameaux dans les déserts. La connaissance approfondie de sa composition lui ouvra d'autres perspectives industrielles notamment en cosmétique, en alimentation, en médecine et dans la production de charbon actif.



Figure 2.2 : Le fruit de datte et le noyau.

2.2. Caractéristiques physico-chimiques et minérales des ND :

La caractérisation physico-chimique et structurale nous semble nécessaire pour une meilleure compréhension des aptitudes technologiques des noyaux de dattes, n'oublions pas que notre intérêt pour le noyau est dicté par la recherche d'une formulation cosmétologique naturelle.

2.2.1. Caractéristiques physiques du ND :

Selon Acourene et Tama (1997), une différence significative entre arbres a été relevée sur le diamètre, le poids, la longueur du noyau même si les palmiers pris en compte proviennent d'une même exploitation. De plus, ces différences peuvent être induites par les types de pollen utilisés par les phoeniculteurs (Khalifa, 1980). Ce dernier auteur a démontré l'effet significatif des pollens sur les caractères morphologiques du noyau.

Les études effectuées par Acourene et Tama, (1997), ont montré que le poids du noyau de dattes algériennes (Ziban) peut varier d'un cultivar à un autre selon différents paramètres : Poids : 0,6 – 1,69 g, diamètre : 0,58 – 1 cm et longueur : 2,9 – 3,15 cm.

2.2.2. Composition chimique du noyau de datte :

Plusieurs auteurs ont étudié la composition chimique des noyaux de dattes [36- 39].

Tableau 2.4 : Composition chimique des noyaux de dattes.

Constituants	Munier, 1973	Besbes et al, 2004
Eau	6.46	8.6-9.4
Glucides	62.51	81-83.1
Protides	5.22	5.17-5.56
Lipides	8.49	10.19-12.67
Cellulose	16.20	-
Cendre	1.12	1.12-1.15

Les noyaux constituent un sous-produit intéressant. En effet, de ces derniers, il est possible d'obtenir une farine dont la valeur fourragère est équivalente à celle de l'orge. le noyau de datte contient jusqu'à 13.2% de matière grasse. Cette dernière contient 14 types d'acides gras alors que seulement 8 sont présents dans la pulpe à des teneurs très faibles [40,41].

2.2.3. Composition en éléments minéraux :

L'analyse des éléments minéraux, montre que le potassium est le plus abondant dans le noyau de dattes suivi par le phosphore, le magnésium puis le calcium et enfin le sodium. Alors que parmi les micros éléments, le fer a la teneur la plus élevée (tableau 2.3). [42]

Tableau 2.5 : Composition en éléments minéraux des noyaux de dattes.

Eléments	mg/100g de matière sèche
Potassium	230-290
Magnésium	50-60
Calcium	30-40
Phosphore	60-70
Sodium	10-11
Fer	2-2.5

Chapitre 2 :

Le charbon actif

Chapitre 3 :
Matériaux et méthodes études
expérimentales

Introduction :

Ce chapitre présente les matériaux et les méthodes employés pour l'étude de l'adsorption de la Rhodamine B et du Méthyle orange sur un charbon actif commercial et charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes. Des tests physico-chimiques ont été réalisés sur ces formulations et sont également décrites.

1. Matériaux utilisés :**1.1. Adsorbats étudiés :****1.1.1. Rhodamine B (RhB) :**

La Rhodamine B, le composé modèle de cette étude, est un colorant basique de la classe des xanthènes. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre. Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines. Sa formule chimique est $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ de masse moléculaire égale 479,02 g/mole, le pKa est 3,7. [43].

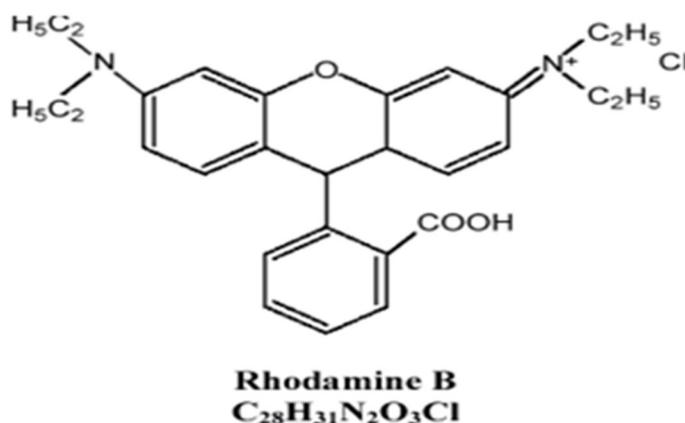


Figure 3.1 : Structure du Rhodamine B (RhB).

1.1.2. Méthyle orange :

L'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO) ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est $C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH / C_{14}H_{14}N_3O_2S-O^-$. Le pKa de ce couple est 3,39. [44]

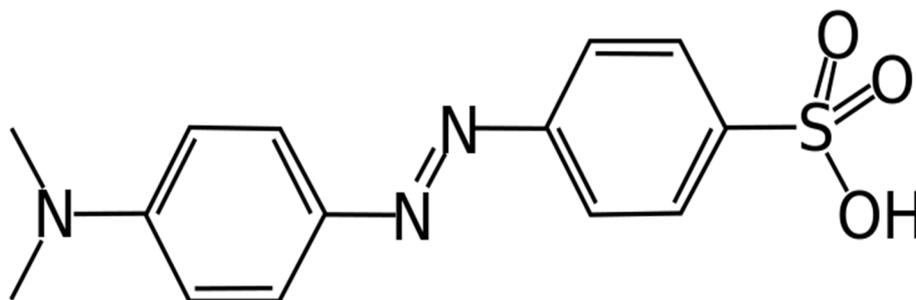


Figure 3.2 : Structure du méthyle orange.

1.2. Adsorbant utilisé :

Pour la réalisation des essais de l'élimination des colorants, nous avons utilisé deux types de charbon actifs, un charbon actif commercial et un autre déjà préparé à base de noyaux de dattes. La surface spécifique du charbon actif préparé CAP mesurée par BET égale à 1130 m²/g.

2. Méthodes expérimentales :

2.1. Principe :

Dans le but de la valorisation des déchets agricoles, des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention d'une espèce métallique, des colorants ainsi qu'un charbon actif ont été testés. Cette étude repose sur la proposition de deux supports naturels qui sont un charbon actif commercial (CAC) et un charbon actif préparé (CAP) à base de noyaux de dattes. Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption des différents polluants. Ceci a aussi permis d'examiner l'effet de ces traitements sur la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution de milieux aqueux. Toutes les méthodes de traitement seront présentées dans par la suite.

2.2. Préparation des solutions :

Les solutions mères de concentration 0.5g/l pour les colorants (RhB et MO) sont préparées à partir de leurs poudres. Pour le charbon actif la concentration de la solution mère est de 0.5g/l. Les solutions étudiées ont été synthétisées par dilutions successives de la solution mère

jusqu'à l'obtention des concentrations désirées. Le pH des solutions est ajusté avec de HCl (1N) et la soude caustique NaOH (1N), tout en mesurant ces valeurs à l'aide d'un pH-mètre. Les solutions étalons des polluants sont préparées à partir de la solution mère déjà préparée, et qui ont aussi servi à l'établissement de la courbe d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations.



Figure 3.3 : Image représentatif des solutions mères de méthyle orange et de rhodamine B.

2.3. Titrage acido-basique de Boehm :

La méthode de Boehm [44] consiste à neutraliser les groupements acides et basiques de charbon actif par des solutions basiques et acides respectivement. Les groupements basiques sont dosés dans leur globalité par l'acide chlorhydrique HCl, les groupements acides sont dosés séparément par des bases de forces différentes. La soude (NaOH) pour les groupements acides excepté les groupements carbonyles, les carbonates de soude (Na_2CO_3) neutralisent les carboxyles et les phénols, les bicarbonates de soude (NaHCO_3) neutralisent les carboxyles uniquement et l'éthylate de sodium neutralise les groupements carbonyles.

2.4. Le titrage de masse :

Lorsqu'un liquide est en contact avec une surface, celle-ci se charge à cause de la dissociation des molécules de surface, cette dissociation dépend des espèces présentes dans la solution, de son pH....etc [45].

Le potentiel zêta du charbon actif permet une estimation de la charge de surface portée par celle-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de composés polluants.

Le pH pour lequel la surface du charbon a une charge nulle, noté PZC, peut expliquer le comportement du charbon à travers le polluant dissout dans la solution. Si le pH de solution est inférieur au pH PZC, le comportement sera basique, ce qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Mais si le pH est supérieur, la surface présente une charge négative, ce qui favorise l'adsorption des espèces cationiques [46].

2.5. Application à l'adsorption :

2.5.1. Cinétique d'adsorption :

Cette étude permet de suivre les variations de concentration de polluant en fonction du temps de contact. Le temps de saturation (ou d'équilibre) correspondant aux charbons est donc déterminé. Il s'agit du temps à partir duquel la concentration n'évolue plus. Cela est obtenu en traçant le rendement d'adsorption en fonction du temps t .

Les essais de cinétique ont été réalisés en mélangeant des volumes de 50 mL de solutions des colorants à des concentrations de 5, 25, 50, 100, et 150 mg/L, avec des masses de 0,05 g du charbon actif, en protégeant les échantillons contre les effets de la lumière. L'homogénéisation des mélanges est assurée avec une agitation constante de 200 tr/min. Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps (5, 10, 30, 60, 240, et 360 min), et après séparation de l'adsorbat par filtration, la concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie avec longueur d'onde ($\lambda = 553$ nm pour le Rhodamine et $\lambda = 463$ nm pour le méthyle orange) [47,48]

2.5.2. Etablissement de l'isotherme d'adsorption :

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité et de la nature d'adsorption.

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température et pression constantes de la quantité Q_e d'entités à l'équilibre sur un matériau en fonction de leur concentration en solution C_{eq} .

Pour quantifier la relation entre Q_e et C_{eq} , deux modèles vont être étudiés à savoir le modèle de Freundlich et de Langmuir.

2.5.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant :

Les essais ont été réalisés par agitation de 50 mL de solutions des colorants à 50 mg/L, avec différentes masses de charbon actif (0.02, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, et 0.15g), sous une agitation

constante de 200 tr/min, pendant 180 min, à température 25°C en protégeant les échantillons contre les effets de la lumière. Des petits volumes de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés et la concentration résiduelle du colorant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde ($\lambda = 553$ nm pour le Rhodamine et $\lambda = 463$ nm pour le methyl orange).

2.5.2.2. Effet du pH :

L'effet du pH a été étudié en utilisant un pH-mètre « InoLab pH Level 1, D-82362 Weillheim, Allemagne ». Des échantillons de charbon actif de masses toutes égales à 0,05 g ont été mélangés avec des volumes 50 mL de deux solutions, l'une avec le Rhodamine et l'autre avec le méthyle orange à 50 mg/L, dans des bouteilles recouvertes. Le pH des solutions a été ajusté à les valeurs suivantes : 1, 3, 5, 7, 9 et 11 en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCL ou NaOH 0,1 M. Les mélanges ont été ensuite agités pendant 180 min à 200 tr/min, à température ambiante.

Les concentrations résiduelles des colorants ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde ($\lambda = 553$ nm pour le Rhodamine et $\lambda = 463$ nm pour le méthyle orange).



Figure 3.4 : image représentatif d'un secoueur. (Edmund Buhler GmbH SM-30)

3. Le calcul des quantités adsorbées

Si une masse m exprimée en grammes du solide est en contact avec un volume V (cm³) d'une solution de concentration initial C_i et si C_e est la concentration en équilibre, la capacité d'adsorption du solide exprimée en (mg/g) est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) V / m$$

Avec :

$$V = 0.05 \text{ L}$$

$$m = 0.05 \text{ g}$$

$$C_0 = 50 \text{ mg/L}$$

Tableau 3.1. Tableau représentatif des caractéristiques des deux colorants

colorant	Longueur d'onde		pKa*
	$\lambda_{\max}=553 \text{ nm}$	$\lambda_{\max}=463 \text{ nm}$	
	abs**	abs**	
Rhodamine B (RhB)	0,222	-	6,41
Methyl orange	-	0,341	3,60

(*) : [49]

(**) : Les valeurs sont présentés par le tableau (annex A).

$$C_e = \frac{\text{abs}}{0.222} \text{ pour le Rhodamine} \quad \text{et} \quad C_e = \frac{\text{abs}}{0.341} \text{ pour le Méthyle orange}$$

Ou abs : c'est l'absorbance du colorant sur charbon actif.

Introduction :

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du méthyle orange et de la rhodamine B (colorants) comme polluants organiques, et du charbon actif commercial et à base de noyaux de dattes comme adsorbants. Pour chaque polluant, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de la cinétique d'adsorption ainsi que la détermination de l'isotherme d'adsorption.

1. Caractérisation texturale :**1.1. Titrage de masse :**

Le point de charge nulle se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela, permis de déterminer le caractère plus tôt acide ou basique d'un charbon et de connaître selon le pH de la solution quelle charge de surface nette il va présenter.

Le tableau 4.1 ci-après représente les valeurs des points de charges nulles des deux charbons actifs (CAC, CAP)

Tableau 4.1 : Les valeurs du point de charge nulle des deux types de charbon actif.

Echantillon	CAP	CAC
PZC	3.34	8.64

Le charbon actif préparé à base de ND a un caractère acide (pH=3.34), ceci se traduit par la formation de sites acide sur la surface de notre charbon actif, qui a été activé chimiquement avec H_3PO_4 . A l'inverse le charbon actif commercial est de caractère basique (pH=8.64).

1.2. La surface spécifique de BET

Le tableau 4.2 englobe les valeurs de surface spécifique calculée par la méthode de BET, du volume poreux, méso et microporeux pour le charbon actif préparé à base de noyaux de dattes à 550°C.

Tableau 4.2 : Propriétés poreuses de charbon actif préparé à base de noyaux de dattes.

Température d'activation (°C)	SS. (BET) (m ² /g)	Vol _{ptot} (cm ³ /g)	Vol _{µp} (cm ³ /g)	Vol _{més} (cm ³ /g)	V _{més} /V _{ptot} (%)
550	1130	1.246	0.040	1.103	88.52

Les résultats montrent que la surface spécifique est assez grande. Cette surface est due au développement de la porosité du charbon préparé à base ND (1.246 cm³/g) sous l'effet de l'agent activant et la température qui favorisent l'élimination des goudrons, des cendres, des produits volatils,...etc. de plus l'agent activant H₃PO₄ utilisé, par son agressivité, qui favorise la dégradation de la structure carbonée et la création de mésopores (88.52% de la porosité totale).

1.3 Application à l'adsorption :

1.3.1 La cinétique d'adsorption :

L'étude de l'adsorption du Rhodamine B et de méthyle orange sur le charbon actif en poudre (CAP), implique de toute évidence la détermination du temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption.

Les cinétiques d'élimination de la rhodamine B et de méthyle orange sur les deux charbons actifs (CAP, CAC) sont réalisées sur des solutions de 50 mg/l, en eau distillée à une température de 25°C, et auxquelles nous ajoutons une masse de 0.05g de CA. Les solutions sont agitées pendant 6h à l'aide d'un secoueur de type (Edmud Buhler GmbH SM-30) puis filtré. A cet effet, les courbes cinétiques sont présentées sous forme de quantité adsorbée en fonction du temps $Q = f(t)$. (Voir annexe B).

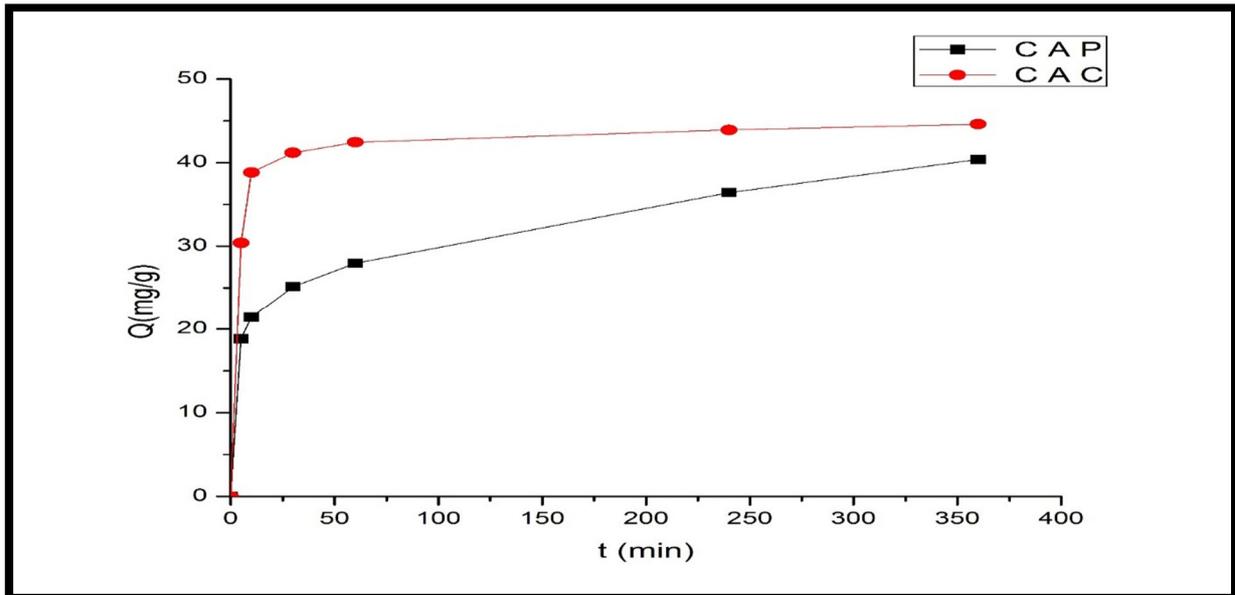


Figure 4.1 : Cinétique d'adsorption du Rhodamine $Q=f(t)$

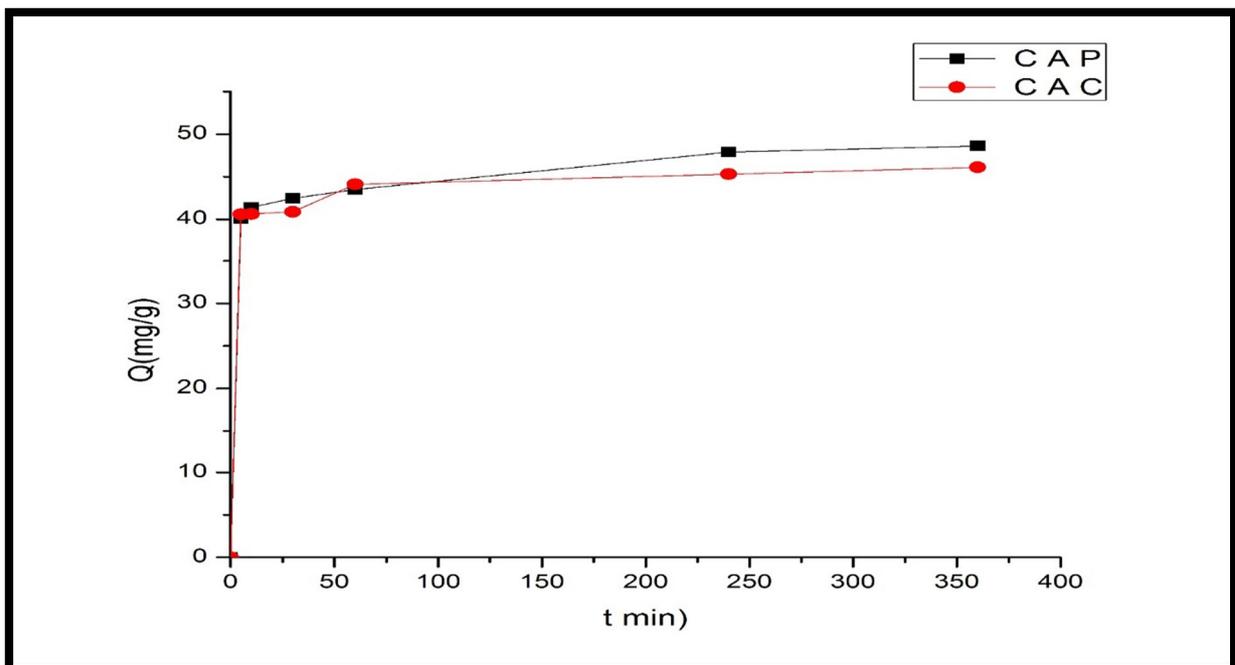


Figure 4.2 : Cinétique d'adsorption du Méthyle orange $Q=f(t)$.

D'après les figures (fig. 4.1 et 4.2) représentées ci-dessus, on remarque que :

Les quantités adsorbées augmentent avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteignent des valeurs maximales :

- Pour le méthyle orange, le comportement du CAP est similaire à celui de CAC avec une adsorption plus rapide de ce dernier par rapport à celui préparé, puis formation d'un palier pseudo-équilibre, avec des rendements de 71.1 et 78.6% pour le CAP et le CAC respectivement. L'équilibre est atteint aux alentours de 25 min avec une quantité adsorbée de 21.42mg/g pour le CAP, et 20 min avec une quantité adsorbée de 38.83mg/g pour le CAC.

- Contrairement au méthyle orange, on remarque que pour la rhodamine B, la quantité adsorbée pour la CAP est moins importante à celle du CAC. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 25min avec des quantités adsorbées de 41.42 et 40.63 mg/g pour le CAP et CAC respectivement. Les rendements sont de 87.2% pour le charbon actif préparé (CAP), et de 77.4% pour le charbon actif commercial (CAC).

On remarque que l'adsorption du méthyle orange est plus importante que celle de la rhodamine B pour le CAP, mais presque similaire pour CAC.

1.3.2 Paramètre affectant l'adsorption :

Afin de mieux comprendre le procédé d'adsorption des deux colorants sur nos deux charbons actifs, nous avons examiné l'influence de certains paramètres. Les paramètres étudiés sont : la concentration initiale en polluants, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant.

1.3.2.1 Effet de la concentration initiale en polluant :

Les figures 4.3 et 4.4 représentent les courbes d'évolution de la quantité du colorant adsorbé par gramme de CAP en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales C_i (25, 50 et 100 mg.L⁻¹).

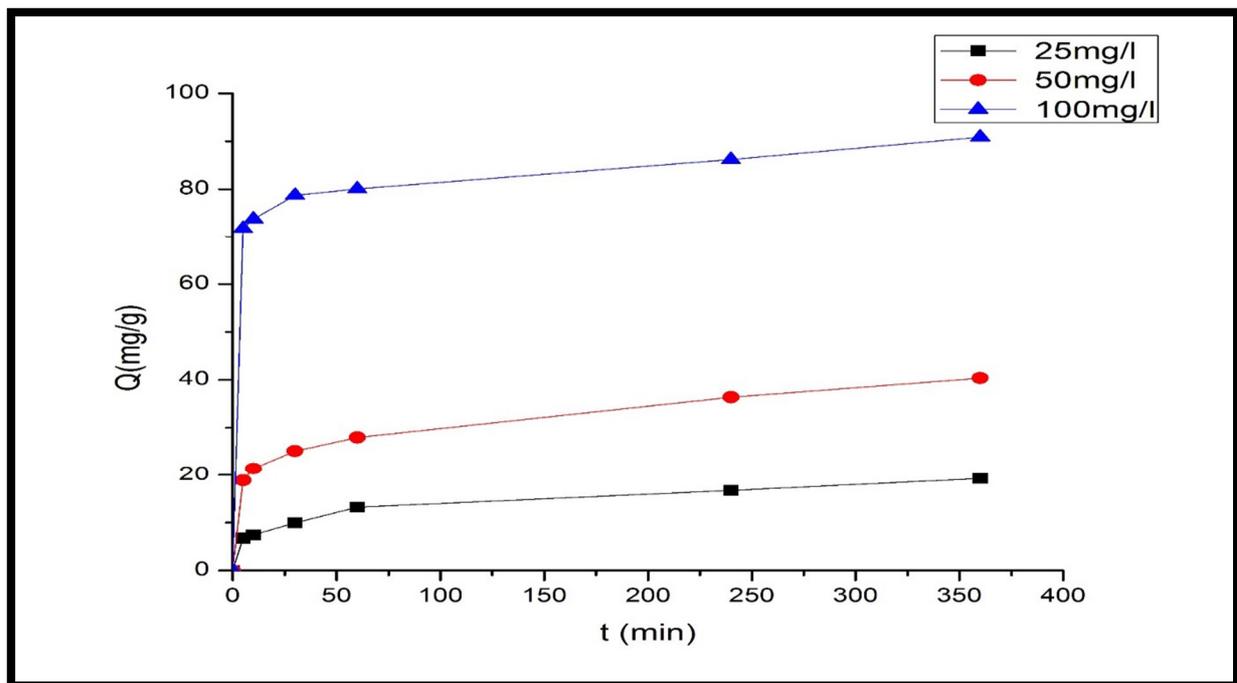


Figure 4.3 : Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption du Rhodamine $Q=f(t)$

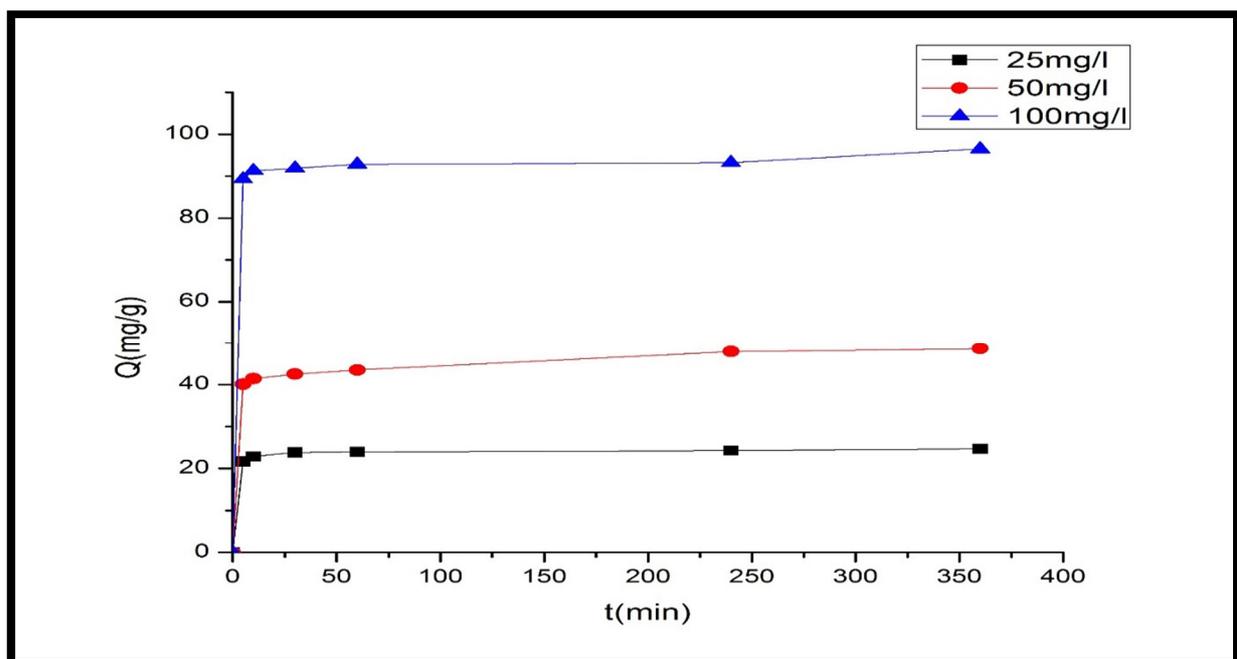


Figure 4.4 : Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption du méthyle orange $Q=f(t)$

On remarque que l'allure des trois cinétiques est de type L, le temps d'équilibre est indépendant de la concentration, où la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec cette dernière. Ceci est dû au fait que la diffusion des molécules des polluants de la solution à la

surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration pour une température de 25°C. Les résultats pour les deux colorants sont résumés dans les tableaux de l'annexe C.

La quantité maximale adsorbée (Q_{max}) pour les deux colorants est consignés dans (Tableau 4.3).

Tableau 4.3 : La quantité maximale adsorbée (Q_{max})

C_i (mg/l)	Quantité maximale adsorbée (mg/g)	
	R.B	M.O
25	13.23	23.82
50	27.97	43.48
100	80.10	92.89

1.3.2.2 Effet de la masse

Sur les figures 4.5 et 4.6, nous avons représentés respectivement les variations des quantités adsorbées exprimer en mg/l en fonction des masses des charbons actifs (préparé et commercial) avec un temps de contact de 5 heures. La concentration initiale en adsorbat utilisée est de 50mg/l. les résultats obtenus sont regroupés dans l'annexe D, et les courbes représentatifs sont illustrés ci-dessous :

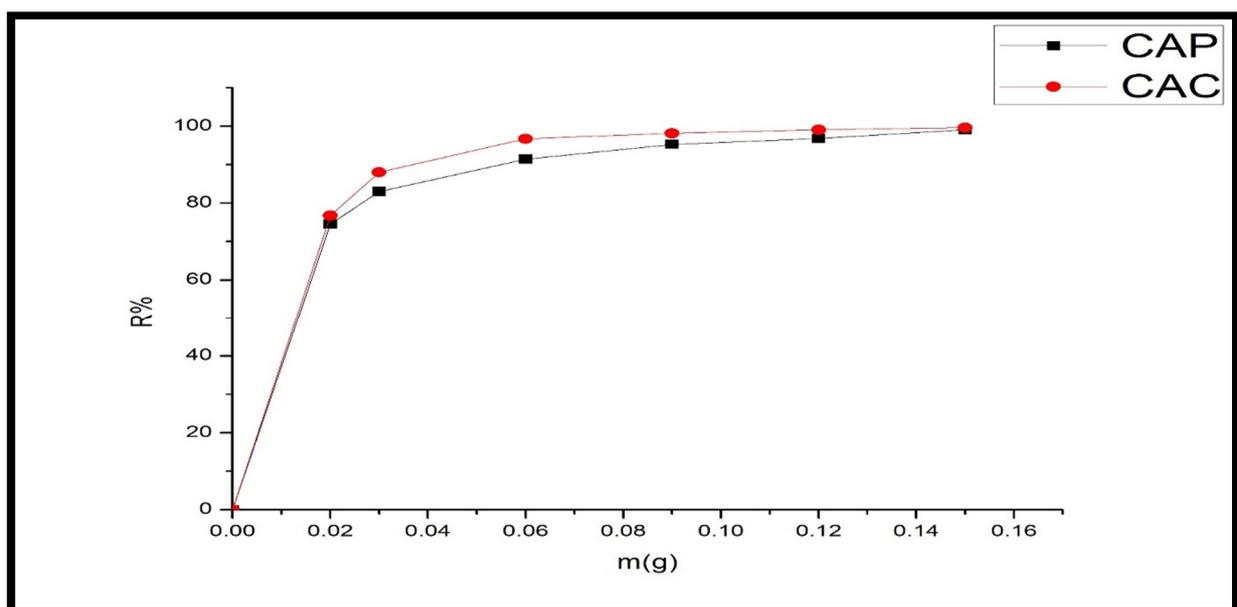


Figure 4.5 : Effet de la masse sur l'adsorption de la Rhodamine B

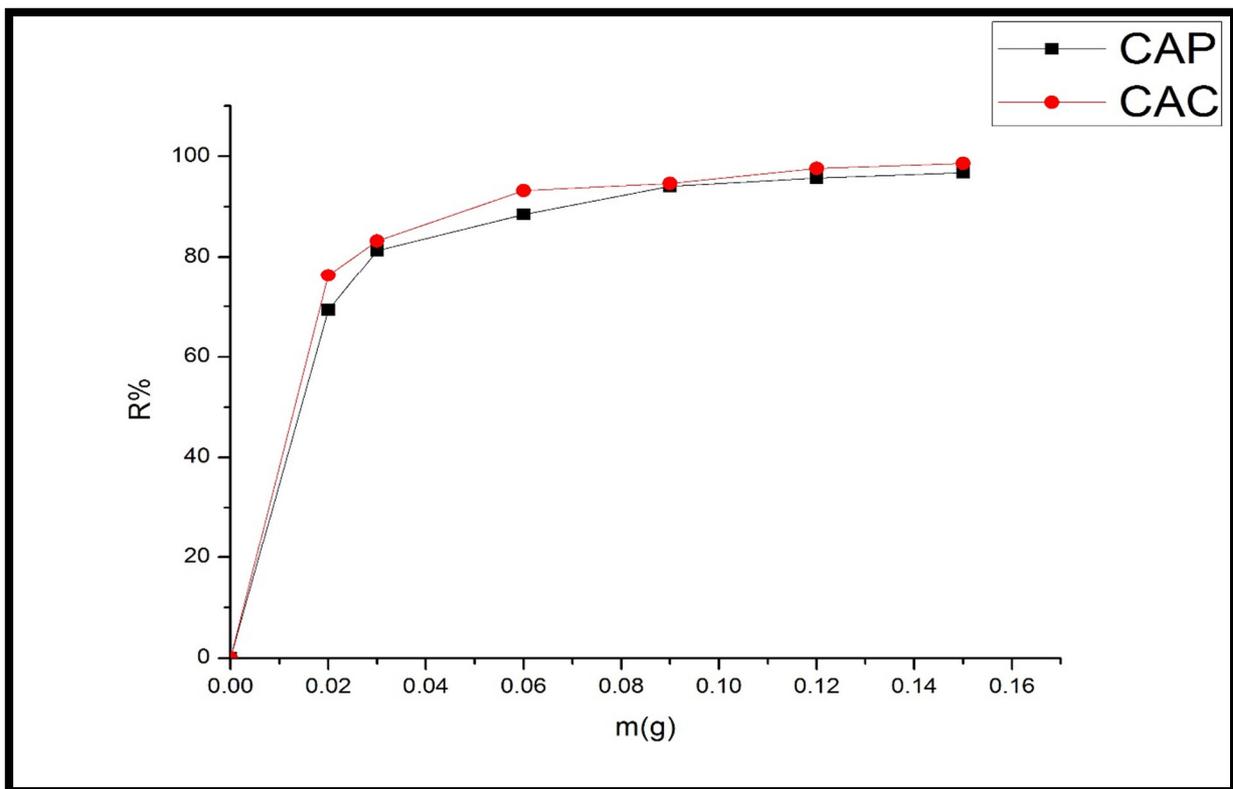


Figure 4.6 : Effet de la masse sur l'adsorption de Méthyle orange

Nous constatons que les rendements des deux polluants augmentent à mesure que la masse des charbons actifs augmente, ce comportement résulte du fait que le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est plus important jusqu'à atteindre l'équilibre.

Les rendements obtenus respectivement pour les masses de 0,02 g et 0,15 g de CAP et CAC sont pour la rhodamine B de 74,59% et 98,15%, respectivement, et pour le méthyle orange 69,36% et 95,64%.

1.3.2.3 Effet du pH

Le pH est un facteur important dans tout processus. Il peut conditionner, à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Les valeurs utilisées de pH sont 1, 3, 5, 7, 9 et 11. Le choix de cette gamme est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ces deux polluants sur charbon actif. Les valeurs du pH ont été ajustées par des solutions de HCL et NaOH à 0,1M. Les résultats obtenus sont représentés sous forme de courbes voir figures 4.5 et 4.6. (Tableaux des valeurs voir annexe E)

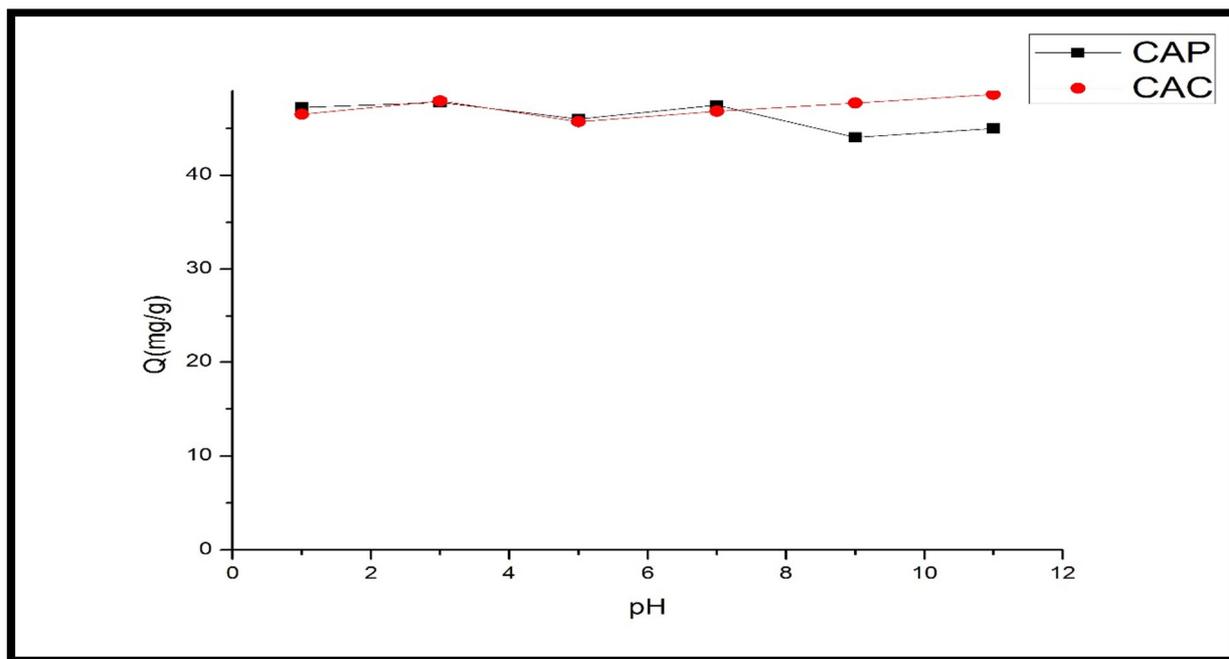


Figure 4.7 : Effet du pH sur l'adsorption de la Rhodamine B

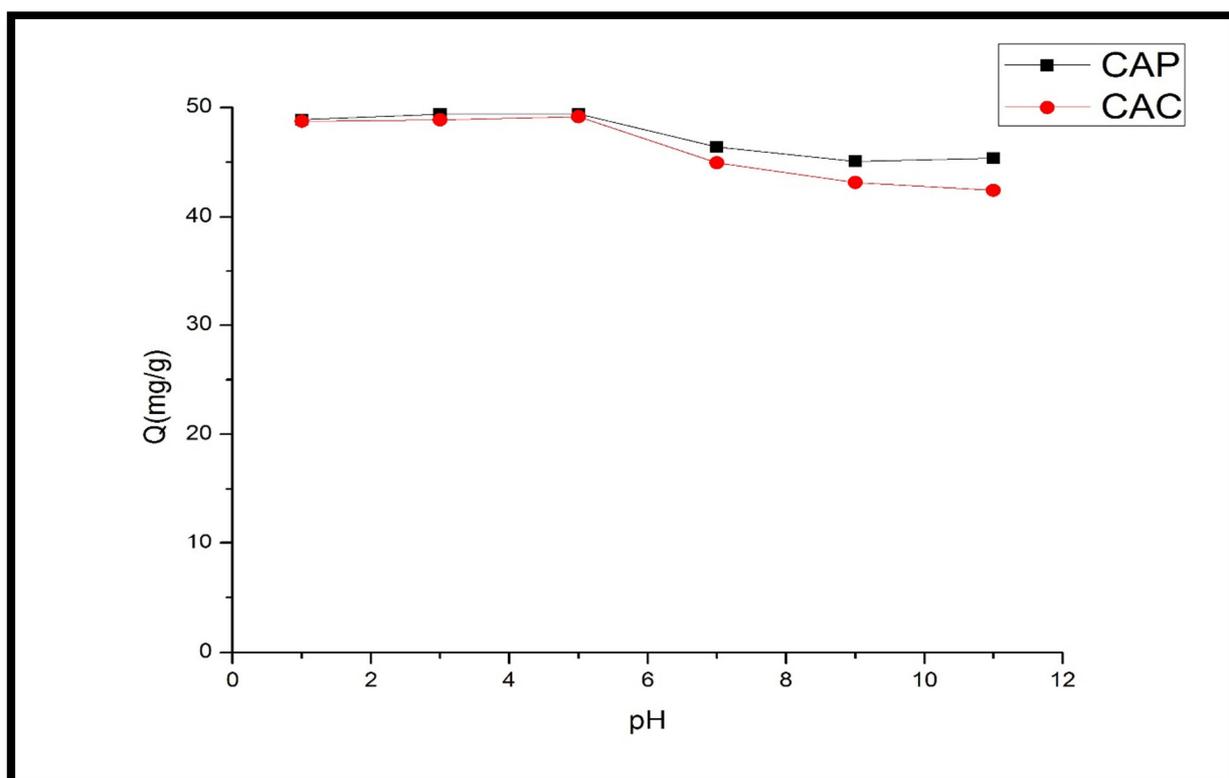


Figure 4.8 : Effet du pH sur l'adsorption de Méthyle orange

Au vue de la figure 4.7 qui montre une légère augmentation de la quantité adsorbée de la RhB pour les deux types de charbon actif, préparé et commercial et pratiquement la même pour $\text{pH} < 7$. Ce résultat est logique car la RhB est de nature zwitterionique.

- Pour le charbon actif préparé CAP, nous avons une interaction électrostatique pour un $\text{pH} < 7$. Au-delà de cette valeur on a seulement une interaction hydrophobique.
- Pour le charbon actif commercial CAC, les interactions sont électrostatiques pour différents pH.

On examinant la figure 4.8, on constate que la quantité adsorbé pour les deux charbons actifs diminue avant $\text{pH} < 7$, cela est due aux interactions hydrophobiques.

1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption, nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux, les modèles utilisés sont le pseudo premier ordre et le second pseudo ordre. La modélisation est représentée dans les tableaux suivants :

Tableau 4.4 : Les constantes et les coefficients de corrélations de premier et second ordre pour le charbon actif préparé CAP.

Concentration (mg/L)	colorant	Pseudo-ordre1			Pseudo-ordre2		
		q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (L.mn ⁻¹)	R^2	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (L.mn ⁻¹)	R^2
25	Rhodamine B	19,270	0,0067	0,981	19,685	0,0021	0,991
	Méthyle orange	24,250	0,0129	0,841	24,630	0,0321	0,999
50	Rhodamine B	40,395	0,0450	0,711	40,983	0,0014	0,994
	Méthyle orange	48,610	0,0069	0,872	49,019	0,0055	0,999
100	Rhodamine B	90,866	0,0074	0,956	90,909	0,0019	0,998
	Méthyle orange	96,361	0,0160	0,712	96,153	0,0041	0,999

Tableau 4.5 : Les constantes et les coefficients de corrélations de premier et second ordre pour le charbon actif commercial CAC.

Concentration (mg/L)	colorant	Pseudo-ordre1			Pseudo-ordre2		
		q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (L.mn ⁻¹)	R^2	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (L.mn ⁻¹)	R^2
50	Rhodamine B	44,59	0,0102	0,786	44,843	0,0086	0,999
	Méthyle orange	96,08	0,016	0,774	96,153	0,0018	0,999

Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre. On en déduit que la cinétique d'adsorption de la rhodamine B et méthyl orange sur CAP ne peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre. Par contre, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre, montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption de la RhB et MO sur CAP. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($q_{e\text{ cal}}$) à partir du modèle du pseudo second ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ($q_{e\text{ exp}}$).

On remarque aussi que les valeurs des constantes de vitesse (K_{ads}) diminuent de 0,0021 à 0,0014 (L.mn⁻¹) pour la RhB et de 0,0321 à 0,0041 L.mn⁻¹ pour MO au fur et à mesure que la concentration augmente. Les capacités d'adsorption augmentent de 19,67 mg/g à 90,91 mg/g pour RhB et de 24,63 mg/g à 96.15 mg/g pour MO (Tableau 4.4). Par conséquent on peut dire que la rhodamine B se produit plus rapidement que celle de méthyle orange

2. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants, il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et de

Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q = f(C_e)$, Q étant la quantité du substrat adsorbée par gramme d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre [50].

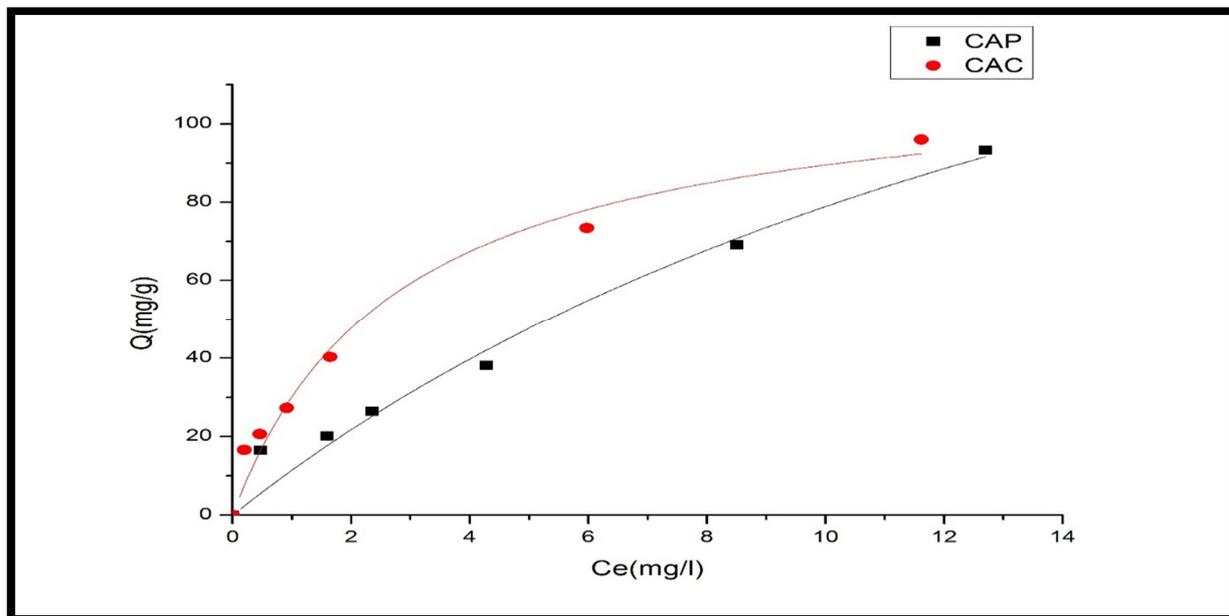


Figure 4.9 : Isotherme d'adsorption $Q=f(C_e)$ pour le Rhodamine.

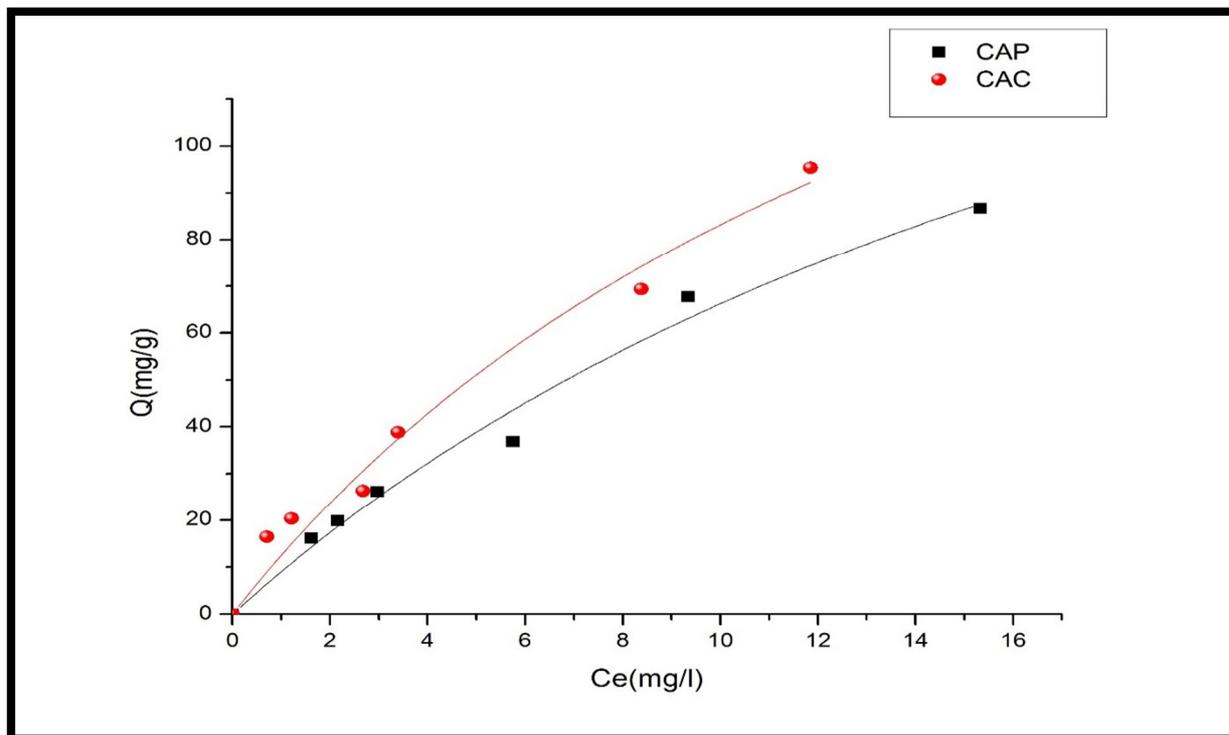


Figure 4.10 : Isotherme d'adsorption $Q=f(C_e)$ pour méthyle orange

L'examen des courbes (fig.4.9 et fig.4.10), montre que l'évolution de la capacité d'adsorption Q_e à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle marque une bonne capacité d'adsorption pour les deux types de charbons actifs (CAP et CAC) et sur les deux polluants (RhB et MO). L'allure des isothermes est du type L où l'interaction entre les molécules du soluté est de type Van Der Waals. Cette forme dite de Freundlich est courante et se produit lors de l'adsorption des solutés mono dispersés.

3. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'exploitation de la formule $Q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Les paramètres caractéristiques du modèle mathématique Langmuir et Freundlich appliqué à l'isotherme pour les deux types de charbon actif

Charbon actif	Colorant	Langmuir			Freundlich		
		q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ /g)	1/n	R^2
CAP	Rhodamine B	6.656	0.0008	0.885	6.9742	0.9795	0.886
	Méthyle orange	2.7833	0.0001	0.808	0.7914	0.31	0.8733
CAC	Rhodamine B	28.104	0.210	0.915	26.9236	0.5247	0.9367
	Méthyle orange	18.143	0.1097	0.916	19.8127	0.6411	0.9566

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la non linéarisation des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que Freundlich est plus probable pour modéliser l'adsorption de la rhodamine B et de méthyle orange sur le charbon préparé CAP et le charbon commercial CAC.

Toutefois, la capacité d'adsorption est maximale sur les deux charbons actifs. Du point de vue type de polluant, l'adsorption s'étant montrée importante avec la rhodamine B plus que le méthyle orange, cela suggère que cette différence est liée à la nature et le type du colorant, car la rhodamine B est zwitterionique donc il peut être cationique ou anionique contrairement au méthyle orange qui est anionique.

4. Le rendement

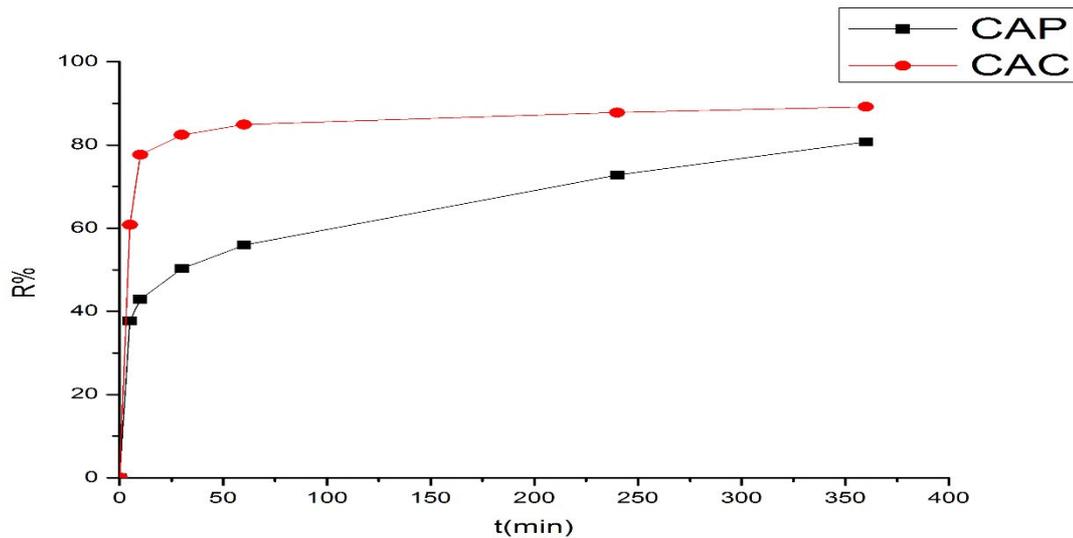


Figure 4.11 : R%=f(t) pour le Rhodamine

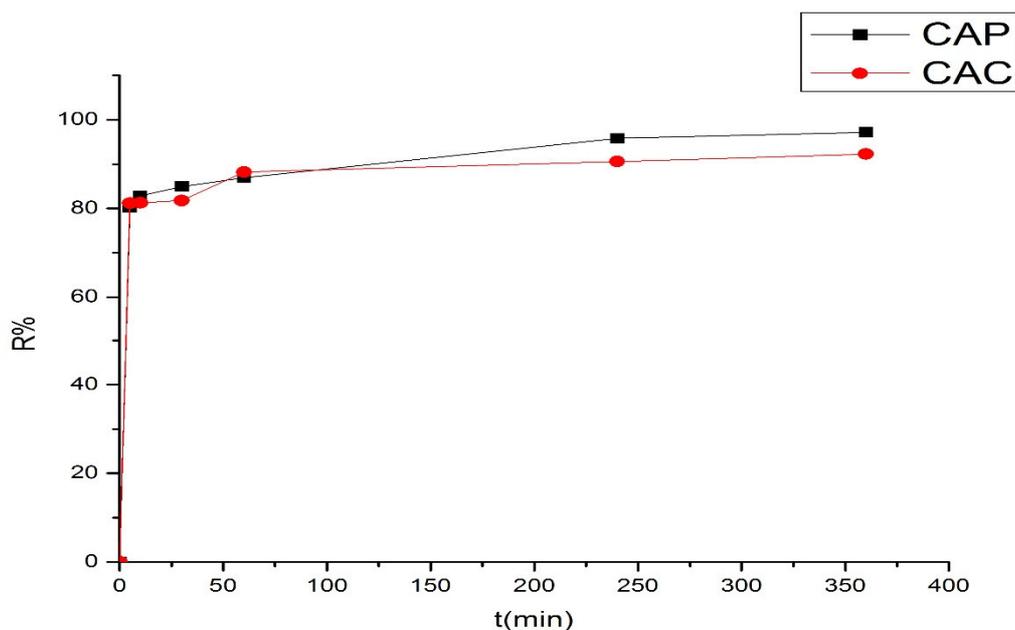


Figure 4.12 : R%=f(t) pour le Methyl orange

Chapitre 4 :

Résultats et discussions

Conclusion

Cette étude a montré que les noyaux de datte présente un excellent matériau de base pour la préparation de charbon actif.

La surface spécifique très importante 1080 m²/g, car elle a dégagé un réseau de mésopores de 88.52% de la porosité total, le reste présente des micropores.

On a comparé les performances du charbon préparé CAP avec celles du charbon actif commercial, pour l'élimination de deux colorants, la rhodamine B et le méthyle orange en milieu aqueux par procédé d'adsorption.

A la température de 25°C, et pour une concentration initiale de 50 mg/l, on a obtenu 80,79% pour l'élimination de la rhodamine B sur charbon actif préparé, et elle est inférieure à celle sur le charbon actif commercial qui est de 89,19%.

Par contre on a obtenu 97,22% pour l'élimination du méthyle orange sur charbon actif préparé qui est nettement supérieure à celle sur le charbon actif commercial qui est de 92,24%.

Entre les deux modèles cinétiques, pseudo deux-ordre a fourni la meilleure corrélation concernant les données d'adsorption des deux charbons actifs.

Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés pour décrire l'adsorption de la rhodamine B et le méthyle orange. Le modèle de Freundlich, répond le mieux aux résultats expérimentaux obtenus et possède un meilleur facteur de corrélation et ça sur les deux pour les deux charbons actifs.

Conclusion Générale

Annexe A

1- Tableaux récapitulatifs de la courbe d'étalonnage :

Rhodamine B :

C_e (mg/l)	0	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
Q (mg/g)	0	0.26	0.36	0.49	0.53	0.54	0.83	0.89

Méthyle orange :

C_e (mg/l)	0	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
Q (mg/g)	0	0.48	0.59	0.68	0.84	0.94	/	/

Annexe B

2- Tableaux récapitulatifs de la cinétique d'adsorption :

Rhodamine B :

T (min)	0	5	10	30	60	240	360
Q (mg/g) CAP	0	18.86	21.42	25.14	27.97	36.40	40.39
Q (mg/g) CAC	0	30.40	38.83	41.19	42.44	43.91	44.59

Méthyle orange :

T (min)	0	5	10	30	60	240	360
Q (mg/g) CAP	0	40.09	41.42	42.47	43.48	47.91	48.61
Q (mg/g) CAC	0	40.59	40.63	40.89	44.11	45.30	46.12

Annexe C

3-Tableaux récapitulatifs de l'effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption

Rhodamine B

T (min)	Q (mg/g)		
	25	50	100
0	0	0	0
5	6.78	18.86	71.74
10	7.41	21.42	73.78
30	9.96	25.14	78.73
60	13.23	27.97	80.09
240	16.73	36.40	86.22
360	19.27	40.39	90.86

Méthyle orange

T (min)	Q (mg/g)		
	25	50	100
0	0	0	0
5	21.69	40.09	89.29
10	22.83	41.42	91.33
30	23.82	42.47	91.87
60	23.96	43.48	92.82
240	24.26	47.91	93.24
360	24.68	48.61	96.48

Annexe D

4- Tableaux récapitulatifs de l'effet de la masse sur l'adsorption :

Rhodamine B :

masse	0.02	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15
R % CAP	74.59	82.98	91.43	95.29	96.81	99.05
R % CAC	76.77	88.04	96.70	98.17	99.08	99.60

Méthyle orange :

masse	0.02	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15
R % CAP	69.35	81.31	88.50	94.06	95.68	96.77
R % CAC	76.30	83.24	93.20	94.64	97.58	98.59

Annexe E

5- Tableaux récapitulatifs de l'effet du pH sur l'adsorption :

Rhodamine B :

pH	1	3	5	7	9	11
Q (mg/g) CAP	47.23	47.76	45.99	47.47	44.04	45
Q (mg/g) CAC	46.51	47.93	45.71	46.82	47.69	48.61

Méthyle orange :

pH	1	3	5	7	9	11
Q (mg/g) CAP	48.89	49.37	49.41	46.38	45.07	47.36
Q (mg/g) CAC	48.74	48.85	49.17	44.94	47.89	46.72

Annexe F

6- Tableaux récapitulatifs de l'isotherme d'adsorption :

Rhodamine B :

CAP

C_e (mg/l)	0	12.70	8.50	4.28	2.35	1.59	0.47
Q (mg/g)	0	93.24	69.15	38.09	24.47	20.17	16.50

CAC

C_e (mg/l)	0	11.61	5.97	1.64	0.91	0.45	0.19
Q (mg/g)	0	95.96	73.37	40.29	27.27	20.64	16.60

Méthyle orange :

CAP

C_e (mg/l)	0	15.32	9.34	5.75	2.96	2.15	1.61
Q (mg/g)	0	86.68	67.76	36.87	26.12	19.93	16.12

CAC

C_e (mg/l)	0	10.74	8.37	3.39	1.18	1.07	0.49
Q (mg/g)	0	98.13	69.37	38.83	27.12	20.38	16.50

Annexe G

7- Tableaux récapitulatifs du rendement de l'adsorption :

Rhodamine B :

<i>T</i> <i>(min)</i>	<i>0</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>240</i>	<i>360</i>
<i>R %</i> <i>CAP</i>	<i>0</i>	<i>37,72</i>	<i>42,84</i>	<i>50,28</i>	<i>55,95</i>	<i>72,8</i>	<i>80,79</i>
<i>R %</i> <i>CAC</i>	<i>0</i>	<i>60,80</i>	<i>77,66</i>	<i>82,38</i>	<i>84,89</i>	<i>87,82</i>	<i>89,19</i>

Méthyle orange :

<i>T</i> <i>(min)</i>	<i>0</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>240</i>	<i>360</i>
<i>R %</i> <i>CAP</i>	<i>0</i>	<i>80,19</i>	<i>82,84</i>	<i>84,95</i>	<i>86,96</i>	<i>95,82</i>	<i>97,22</i>
<i>R %</i> <i>CAC</i>	<i>0</i>	<i>88,19</i>	<i>81,26</i>	<i>81,78</i>	<i>88,22</i>	<i>90,60</i>	<i>92,24</i>

- [1] Bougdah Nabil «Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite», mémoire de magister, université de skikda, 2007.
- [2] A. MEKARZIA," Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux ". Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique, 2000.
- [3] DEGREMONT, " Mémento. Technique de l'eau ." 10^{ème} édition copyright, 2005.
- [4] O. BEN BELKACEM, " Valorisation du marc de café dans le domaine du traitement des effluents de l'ennoblissement textile ". Mémoire d'Ingénieur, Boumerdès, 1999.
- [5] Adamson I.Y.R., Bowden D.H. The type II cells as progenitor of alveolarepithelial regeneration:A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad.Invest.* 1978.30, 35-42,
- [6]- De Flora S., Wetterhahn K.E.–Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life Chemi Reports*, 1989.7, 169- 244,
- [7] Ho Y.S. and McKay, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 2000.34, 735–742,
- [8] Malkoc E. Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*. *Journal of Hazardous Materials*, 2006.137, 899–908,
- [9]Oliveira W.E., Franca A.S., Oliveira L.S. and Rocha, S.D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. 152,1073–1081,
- [10] Subbaiah M. V., Vijaya Y., Kumar N. S., Reddy A. S. and Krishnaiah A Biosorption of nickel from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark: Kinetics and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009.74,260–265. .
- [11]Al-Anber Z.A. and Abu Dayeh Matouq MBatch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. *Journal of Hazardous Materials*, 2008.151,194–201..
- [12] Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H. J. *Environmental science and technology* 1979.
- [13] Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A., *J. Water Research* 1997.
- [14] Houas A., Bakir I., Ksibi M., Elaloui E., *J.Chim.Phys.* 1996.
- [15] Slejko E. L. and Dekker M., *Adsorption Technology; A step-by-step approach to process avaluation and application* 1985.
- [16] Monarrez I. M., *Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, Enherbés et boisés rôle des matières organiques.* Paris – Grignon, 2004

- [17]-Schubert G.E., Sinner E., Otten.G.–Resistanze des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion. *Virch. Arch. Abt. Path. Anat.*, 1997.353, 207-220.
- [18]- Norseth T.The coarcinogenicity of chromium. *Environmental Health Perspectives*, 1981.40, 121- 130.
- [19]G. Limousin, J.-P.Gaudet,L.Charlet,S.Szenknet,V.Barthèse,M.Krimissa "Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement", *Applied Geochemistry*, Vol. 22, 2007,pp.294-275,.
- [20] F. Edeline, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux" Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.
- [21] M. Bouvet. Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de Déchets, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, 2005
- [22]- Elena Fernandez .I, Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences ; Université de Granada ; Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, 2002.
- [23]- Laila B. Khalil. *Adsorpti on Sci. And Technol*; Vol 17, No9, 1999.
- [24]- K.Gergova, N.Petrov, S.Es er. *Carbon*, 1994,693-702.
- [25]- F.Rodriguez-Reinoso, J.M. Molina-Sabio, Perz-Lledo, C.Prado-Burguete. *Carbon* 23, 1985, 1, 19-24.
- [26]- N.K.Chaney, AB. Ray and A. St John, *Industrial and engineering chemistry*, 15, 1244-1255.
- [27] Rodríguez-reinoso F... *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. 1998
- [28] Wohler O., Von Sturm F., Wege E., Von Kienle H., Voll M. and Kleinschmidt.
- [29] Aksu, Z., Egretli G. and Kutsal T. "A comparative study of copper (II) biosorption on *Ca-alginate*, agarose and immobilized *C. vulgaris* ina packed-bed column." *Process Biochemistry* 33(4): 1998, 393-400.
- [30] Stüber F, Font J, Fortuny A, Bengoa C, Eftaxias A, Fabregat A. 2005.
- [31] C. GOMELLA et H. GUERRÉE, " Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales" .2ème Edition Eryrolles, Paris, 1983.
- [32] DEGREMONT, " Mémento. Technique de l'eau10 ." ème édition copyright, 2005.
- [33] N.GHALMI et A. SIFER, " Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives ". Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès, 2006.

- [34] Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1998.
- [35] Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon. 2005,43-92.
- [36] Mounir Ziati, Sabir Hazourli, Sana Nouacer, Fatma Zohra Khelaifia, Nesrine Nait « Adsorption de l'arsenic (iii) sur un résidu naturel ligno-cellulosique valorisé en charbon actif – exemple des noyaux de dattes » Merzoug Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Badji-Mokhtar, B.P.12, 2011.
- [37] Espiard, E., « Introduction à la transformation industrielle des fruits ». Ed. Lavoisier, 2002, pp 147-155.
- [38] Hamada J.S., et al. preliminary analysis and potential uses of date pits in foods, *Food Chemistry*, 76, 2002, 135-137.
- [39] Al. hoodi, et al. Chemical composition of seeds date fruits cultivars of united Arab Emirates. *Journal of food science and technologie*, 35, 1998, 44-46,
- [40] Al. Showiman S.S. Chemical composition of date palm seeds (Phoenix Dactylifera L.) in Saudi-Arabia. *J. Chem. Soc.* 12. 1990, 15-24.
- [41] Buelguedj M., « Caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du sud-Est Algérien ». *Revue annuelle*, N 11, INRAA. El-Harrach, Alger, 2001, 289p.
- [42] Devshony, S., Etechola A. et Shani, A. Characterisation and some potential application of date palm (Phoenix Dactylifera L.) Seeds and seeds oil. *JAACS*, 69, 1992, 595-597.
- [43] T. Tanaka, K. Tsuzuki, chemical organic matter in secondary treated municipal wastewater by using methods involving ozone, ultraviolet radiation and TiO₂ catalyst, *Water Science and Technology* 43, 2001 295-302.
- [44] H. Nadji, P. N. Diouf, A. Benaboura, Y. Bedard, B. Riedl, T. Stevanovic « Comparative study of linins isolated from Alfa grass (Stipha tenacissima L) », *Bioresource Technology*, 2009, 3585-3592.
- [45] S. Arris « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organique et inorganique par adsorption sur des sous-produits de céréales », thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2008.
- [46] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin « On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques », *Carbon* 37 1999, pp 1215-1221.

[47] Mittal A., Malviya A., Kaur D., Mittal J. and Kurup, L, Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials, 2007, 148, 229-240

[48] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, C. Pétrier, Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase, Journal of Hazardous Materials 175 (2010), 593-599.

[49] Kabouya nariman «Modélisation de l'adsorption de la Rhodamine B et du Methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'Alfa algérienne », université de blida, 2013.

[50] Nouzha bouziane «élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » université mentouri de constantine, 2007.