

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité :Génies des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Rétention des colorants textiles par adsorption
sur charbons actifs élaborés à partir de la luffa**

Présenté par :

Dahmane Zahra.

Khiter Soulaf.

Encadré par :

M^{me} : Madani Nesrine.

M^{me} : Bouchenafa-Saib

Année universitaire 2017/2018

REMERCIEMENTS

En premier lieu, nous tenons à remercier Dieu, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier nos parents pour leur précieuse aide.

Nous tenons à remercier le chef département de génie des procédés de l'université Saad Dahleb-Blida, M^r CHEKNANE qui nous a permis et qui nous a ouvert les portes pour travailler au sein de laboratoire de département.

Nous voudrions présenter nos remerciements à notre encadreur M^{me}

BOUCHENAFI NAÏMA et M^{me} MADANI NESRINE.

Nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour leur patience et leur soutien qui nous a été précieux afin de mener notre travail à bon port.

Nous souhaitant adresser nos remerciements les plus sincères à M^{me}

KABOUYA NARIMANE et M^{me} BOUMAD SOUAD qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions

Nous remercions également tous les enseignants du département de génie des procédés.

Nous tenons à adresser nos remerciements également à tous membres des laboratoires de département de génie des procédés, chercheurs, techniciens et ingénieurs avec qui nous avons eu le plaisir de travailler.

Enfin, nous tenons à remercier, tous nos amis et nos collègues.

Que toute personne ait participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail accepte nos grands et sincères remerciements.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail, le fruit d'une année d'étude :

A ceux qui ont ;

- Consacré toute leurs vie pour la réussite de leur enfants, mes chères parents.
- A me très chères soeurs qui m'ont beaucoup soutenues pendant toutes cette années.
- A toute ma famille.
- A tous les enseignants de département de génie des procédés de l'université de Blida.
- A tous mes amis.
- A tous mes camarades du groupe génies des procédés des matériaux .

ملخص:

تستخدم الالوان باختلافاتها في صناعة النسيج و ذلك راجع لاستقرارها الكيميائي و سهولة تركيبها ,و مع كل هذه الامتيازات الا انها في معظم الاحيان تكون مصدر ملوث للبيئة بمجرد صرفها في الطبيعة حيث ان العديد من الدراسات قد اثبتت انها سامة و مطفرة , فحسب الباحثون فان لموضوع معالجة هذه الاصبغة اهمية كبيرة حيث تكمن الاهمية في تطبيقها على المياه الملوثة بالاصبغة أو المياه المصروفة من مصانع النسيج حيث لوحظ ان الصبغة (المصروف) المستعملة في الدراسة قد تم امتزازها من قبل الكربون النشط .

الطلب المتزايد على هذه المميزات أو حاميات الطبيعة من التلوث جعل سعرها يزداد بزيادة الطلب و هذا ما قاد الباحثين للبحث أكثر لإيجاد بدائل غير مكلفة و ذات كفاءة ,ففي عملنا هذا قمنا بإعداد مادة غنية بالكربون من مخلفات ثانوية و طبيعية (كحبوب التمور و اللوف) بتفعيل حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) و قد اظهرت اختبارات الامتزاز في ظل الظروف المناسبة يكون معدل الاختزال اكبر من 95%.

كلمات البحث: الكربون النش, حبات التمور ,اللوف, التنشيط الكيميائي, الامتزاز, الملكية الأخضر.

Résumé

Les colorants sont largement utilisés dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Des études ont montré que plusieurs colorants textiles sont toxiques et mutagènes et le traitement de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur.

L'objectif est l'application sur une eau polluée par un colorant textile (Vert Malachite), cette application est l'adsorption du Vert Malachite par le charbon actif.

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbants moins coûteux à partir des matières qui ne sont pas classiques. Dans ce travail nous avons préparé un matériau riche en carbone, à partir de sous-produit naturel (noyaux des dattes, Luffa) par activation d'acide phosphorique (H_3PO_4). Les essais d'adsorption, ont montré que dans des conditions appropriées le taux de réduction est supérieur à 95%.

Le Mots clés : charbon actif ; Noyaux de dattes ; Luffa ; activation chimique ; adsorption ; Vert Malachite

Abstract

Dyes are widely used in textile industries for their chemical stability and ease of synthesis and variety of colors. However, these dyes are the source of pollution once evacuated into the environment. Studies have shown that several textile dyes are toxic and mutagenic and the treatment of these dyes appears to be of major scientific interest.

The objective is the application on water polluted by a textile dye (Green Malachite), this application is the adsorption of Malachite Green by activated carbon.

The increasing demand for adsorbents used in environmental protection processes has made their price more and more expensive, which is prompting further research for the manufacture of new, less expensive adsorbing materials from non-conventional materials. In this work we have prepared a carbon-rich material, from a natural byproduct (dates kernels, Luffa) by activation of phosphoric acid (H_3PO_4). Adsorption tests have shown that under appropriate conditions the reduction rate is greater than 95%.

Keywords: activated carbon; Kernels of dates; Loofah; chemical activation; adsorption; ..Malachite green.

Sommaire

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| Chapitre 1 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE | 3 |
| 1. La pollution de l'eau | 3 |
| 1.2. Les différentes formes de la pollution des eaux :..... | 4 |
| 1.3.Les colorants textiles..... | 4 |
| 1.4. Classification des colorants textiles | 6 |
| 1.5. Utilisation des colorants | 11 |
| 2. Phénomène d'adsorption | 12 |
| 2.1. Méthodes d'élimination des polluants..... | 12 |
| 2.2. Adsorption sur charbon actif..... | 13 |
| 2.3. Types d'adsorption..... | 13 |
| 2.4. Paramètres affectant l'adsorption..... | 15 |
| 2.5. Structure de l'adsorbant | 15 |
| 2.6. Cinétique d'adsorption..... | 16 |
| 3. Les charbons actifs | 17 |
| 3.1. Différents types de charbon actif..... | 17 |
| 3.2. Fabrication du charbon actif..... | 18 |
| 3.3. Fabrication du charbon à partir de la biomasse | 19 |
| Chapitre 2 MATERIELS ET METHODES | 25 |
| Introduction | 25 |
| 1.Préparation des charbons actifs..... | 25 |
| 1.1.Charbon actif commercial | 25 |
| 1.2.Charbon actif élaboré à partir de la Luffa | 26 |
| 2.Caractérisation des charbons actifs | 27 |
| 3.Etude de l'adsorption du vert malachite sur charbons actifs..... | 27 |
| 4.Calcul des quantités adsorbées et du rendement | 31 |

| | |
|--|----|
| 5. Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier FTIR | 32 |
| 6. Cinétique d'adsorption | 32 |
| 7. Isothermes d'adsorption..... | 33 |
| CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSIONS | 38 |
| 1. Caractérisation des charbons actifs | 38 |
| 2. Paramètres thermodynamiques | 49 |
| 3. Modélisation de la cinétique d'adsorption | 51 |
| 4. Isothermes d'adsorption | 52 |
| 5. Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier IRTF | 54 |
| CONCLUSION | 57 |

Abréviations

Molécules :

| | |
|--|--|
| NH ₂ | Amine primaire |
| OH | Hydroxyde « anion » |
| SO ₃ H | Groupe sulfonique |
| COOH | Acide carboxylique "acide-oïque |
| Cu | Cuivre |
| Ni | Nickel |
| Co | cobalt |
| Pt | Platine |
| NO ₂ | Dioxyde d'azote |
| CO ₂ | Dioxyde de carbone |
| Cd | cadmium |
| ZnCl ₂ | chlorure de zinc |
| H ₃ PO ₄ | Acide phosphorique |
| H ₂ SO ₄ | Acide sulfurique |
| KOH | Hydroxyde de potassium |
| MgCl ₂ | Chlorure de magnésium |
| Na ₂ CO ₃ | Carbonat de sodium |
| AlCl ₃ | Chlorure d'aluminium |
| C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂ | 4-[(4-diméthylaminophenyl)-phenyl-méthyl]-N,N-diméthyl-aniline |
| | Cristaux vert foncé |
| KCl | Chlorure de potassium |
| NaOH | Hydroxyde de sodium |
| HCl | Chlorure d'hydrogène |

Les unités :

| | |
|---------------------------------|----------------------------|
| kcal/mol | Kilocalorie par mole |
| kJ. mol ⁻¹ | Kilojoule par mole |
| m ² .g ⁻¹ | Mètre carré sur gramme |
| µm | Micromètres |
| cm | Centimètre |
| mg.l ⁻¹ | Milligramme |
| g | Gramme |
| C° | Celsius |
| nm | Nanomètre |
| h | Temps(heure) |
| L h ⁻¹ | Litre par heure |
| cm ³ g ⁻¹ | Centimètre cube par gramme |
| ml | Millilitre |
| °C/mn | |
| ml/min | Mililitre par minute |
| M | Molarité (mole) |

Les termes :

| | |
|------------|---|
| pH | Potentiel hydrogène |
| pKa | Constante d'acidité |
| K_f | coefficient de transfert |
| D_f | coefficient de diffusion |
| D_s | coefficient de diffusion |
| CAG | Charbon actif en grain |
| CAC | Charbon actif commercial |
| CAD | |
| CAP | Charbon actif préparé à base de Luffa |
| d | diamètre |
| L | longueur |
| C | concentration |
| m | masse |
| T | température T |
| H | hauteur |
| Q | Débit |
| UV | Ultra-violet |
| BM | bleu de méthylène |
| VM | Vert Malachite |
| pH_{pzc} | Potentiel d'hydrogène (point de charge nulle) |
| Q | Capacité d'adsorption du support ($mg \cdot g^{-1}$). |

| | |
|-------|---|
| C_0 | 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). |
| Q_e | Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg.g^{-1}) ; |
| C_e | Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1}) ; |
| a | Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g^{-1}) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide) |
| b | coefficient d'adsorption (L.mg^{-1}), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système (adsorbant-adsorbat). |
| K_L | constante d'équilibre de Langmuir (L.g^{-1}) |

| | |
|---|---|
| k_f et n | constantes de Freundlich |
| k_1 | est la constante de vitesse en mn^{-1} |
| R^2 | coefficients de corrélation |
| k_2 | constante cinétique du pseudo second ordre |
| $R\%$ | rendement |
| C_0 | concentration initiale de la phase liquide (mg/l) |
| C_e | concentration d'équilibre (mg/l) |

INTRODUCTION

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Parmi les industries qui utilisent de l'eau en quantité importante, on trouve l'industrie du tannage et du textile, où elle est utilisée essentiellement dans la teinture et la finition.

Les rejets de l'industrie du textile sont connus par leur coloration intense, la présence des colorants est un problème inévitable, dû au taux d'épuisement des bains de teinture qui ne sont jamais à 100%. Un certain pourcentage reste toujours dans l'effluent. Et puisque la moindre quantité présente dans l'effluent est automatiquement perçue par l'œil humain, une décoloration totale de ces effluents avant de les rejeter dans le milieu naturel est nécessaire. L'objectif primordial des industriels, est de trouver un procédé de traitement qui soit techniquement et économiquement adapté aux moyens de l'entreprise. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants, l'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques les plus répondues.

Les méthodes de traitement des eaux sont nombreuses et variées. Mais l'une des techniques les plus efficaces reste l'adsorption de polluants par des matériaux poreux. Le charbon actif est de loin le matériau poreux le plus utilisé. Dans cette décennie, de nombreuses études ont été faites sur la transformation de déchets solides en matériaux poreux [1, 2, 3], et surtout en charbon actif [4]. L'objectif de notre étude a pour but de préparer des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture et de source naturelle afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment de trouver une technique plus efficaces pour le traitement des eaux.

Les matières premières servant de précurseurs sont d'origines variées : les dérivés lignocellulosiques tels que le bois, les coques de noix de coco, les coques d'amandes de

noisettes et de noix, les noyaux d'abricot, la pulpe de pomme, les noyaux de pêches ainsi que les noyaux d'olives, les noyaux de dattes, la courge de luffa.

Notre étude consiste en la contribution de la valorisation des biomatériaux locaux tels que les déchets végétaux (noyaux de dattes), et la biomasse, plus particulièrement, la luffa qui se trouve en abondance en Algérie, en charbon actif. Par ailleurs, nous avons étudié le pouvoir adsorbant du charbon actif préparé à partir de la luffa (CAP) vis-à-vis des colorants notamment, le Vert Malachite (VM).

Ainsi, notre travail comporte trois chapitres :

Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique où une généralité sur l'adsorption est donnée, ainsi que sur les matériaux adsorbants et les colorants utilisés

Le protocole opératoire, les méthodes expérimentales employées ainsi que la préparation et caractérisation des matériaux carbonés étudiés font l'objet du deuxième chapitre.

Dans le dernier chapitre sont donnés et analysés les résultats obtenus au cours de ce travail.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude

Chapitre 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1. La pollution de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit de substances de toutes sortes, ou change de température. Les pollutions qui en résultent se retrouvent dans le milieu naturel (cours d'eau, mer) [5].

1.1. Les sources de pollution

1.1.1. Les rejets urbains

Ils résultent de la collecte et du traitement des eaux usées des ménages, des activités domestiques, artisanales et tertiaires ainsi que du ruissellement des eaux pluviales dans les zones urbaines [5].

1.1.2. Les rejets agricoles

Ils résultent de la percolation des eaux de pluie dans les sols et de son ruissellement, de l'épandage de produits chimiques sur les sols, des activités maraîchères et des élevages [5].

1.1.3. Les rejets industriels

Les eaux dans ce secteur servent aux procédés de fabrication et au refroidissement des équipements. La demande est variable selon le type de l'industrie et la capacité de production.

Les eaux de refroidissement peuvent être, soit des eaux douces soit des eaux salines, elles sont généralement retournées aux sources et subissent très peu de pertes et de transformation de qualité.

Quant aux eaux de procédés, on estime que les pertes par évaporation et par inclusion dans les produits fabriqués sont inférieures à 10%, presque 90% des eaux de procédés subissent une détérioration de la qualité et constituent des eaux usées industrielles à caractère polluant.

Le retour de ces eaux usées aux sources sans traitement préalable crée de sérieux problèmes de pollution au milieu récepteur.

En Algérie, la part relative des différents secteurs est évaluée à 50% pour l'agriculture, 35% pour les rejets urbains et 15% pour l'industrie. Ces proportions varient selon les types de pollutions, la part d'origine industrielle étant par exemple plus élevée pour certains polluants toxiques[5].

1.2. Les différentes formes de la pollution des eaux :

En générale il existe quatre formes de pollutions des eaux :

- ✓ La pollution chimique.
- ✓ La pollution bactériologique.
- ✓ La pollution thermique.
- ✓ La pollution radioactive.

Nous nous intéresserons plus particulièrement dans notre mémoire à la pollution chimique. Celle-ci qui être biodégradable ou non biodégradable.

1.3. Les colorants textiles

Dans ce mémoire nous nous intéressons à cette catégorie de polluant.

1.3.1. Définition d'un colorant

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration [6, 7]. L'opération qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : teinture, impression, enduction, peinture, ou encore coloration dans la masse. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat [7].

Les substrats dont on modifie la couleur sont des plus variés : textiles naturels et synthétiques, papier, cuirs, fourrures, matières plastiques, caoutchoucs, aliments, cires,

cosmétiques, etc.

1.3.2. Nature des colorants

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm) [6]. La couleur est intimement liée à la structure et à la composition des molécules du colorant. C'est ainsi qu'en 1978 le chimiste Witt avait remarqué que les colorants comportaient dans leurs molécules des groupements dits « chromophores » présentant des insaturations. La molécule qui les contient devient chromogène [8]. Selon Witt, ces groupements apportaient la couleur, mais Pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autres groupements dits « auxochromes » [6,8].

a) Groupements chromophores

Ce sont des groupements fonctionnels insaturés ayant des électrons mobiles (électrons π et/ou des doublets libres) qui sont à l'origine de l'absorption des radiations lumineuses vers les grandes longueurs d'ondes, c'est-à-dire vers le domaine du spectre visible. Un seul chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration. En effet, celui-ci doit être conjugué avec d'autres groupements chromophores pour que la molécule soit colorée. [7,9].

Cette accumulation de chromophores conjugués facilitera les transitions et déplacera le maximum d'absorption des faibles longueurs d'ondes (ultraviolet) vers les grandes longueurs d'ondes et ainsi fera provoquer un effet bathochrome [6]. Le phénomène inverse est appelé effethypsochrome.

b) Groupements auxochromes:

Ce sont en général des groupements donneurs d'électrons qui interfèrent avec le système conjugué. Ils renforcent les effets des groupements chromophores dans le sens de la coloration. Ils favorisent la délocalisation électronique ce qui favorise l'apparition de la couleur [7]. Ces groupes peuvent être :

-Forts : c'est le cas des groupes « amino » ($-\text{NH}_2$) et « hydroxyde » ($-\text{OH}$) qui développent fortement les couleurs.

-Faibles : c'est le cas des groupes « sulfoniques » ($-\text{SO}_3\text{H}$) et « carboxyliques » ($-\text{COOH}$) qui n'interviennent pas dans la coloration du composé mais le solubilise [6, 10].

Les colorants ont le pouvoir pour donner une certaine couleur à un produit. Cette théorie a été proposée en 1876 lors du grand essor des recherches sur les colorants de synthèse. Le groupe d'atomes responsable de la coloration du composé s'appelle le chromophore. Il doit être associé à un auxochrome afin de fixer les molécules colorées sur le produit, le substrat [11].

Tableau 1.1 :Les principaux groupements chromophores et auxochromes [7]

| Groupements Chromophores | | Groupements auxochromes | |
|---------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| - azo | -N=N- | -amineprimaire | -NH ₂ |
| - carbonyle | -C=O- | -aminesecondaire | -NHR |
| - nitro | -NO ₂ | -aminetertiaire | -NR ₂ |
| - nitrozo | -N=O | -hydroxyle | -OH |

L'absorption des radiations est due aux transitions électroniques entre les différentes orbitales moléculaires. Les longueurs d'onde absorbées correspondent à des différences d'énergie entre les orbitales. Le chimiste Witt a introduit la notion du pouvoir colorant. En faisant réagir des composés colorés avec de l'hydrogène, il constate une décoloration du composé. Witt en a déduit que toute molécule colorée renferme des groupes d'atomes insaturés, c'est à dire qu'ils possèdent une ou plusieurs liaisons doubles pour que le corps soit coloré, ces groupes d'atomes responsables de la couleur des colorants sont appelés groupes chromophores [12].

1.4. Classification des colorants textiles

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc).

1.4.1. Classification chimique

Dans le classement des colorants selon leur structure chimique il existe plusieurs types [13].

1.4.1.1. Colorants anthraquinonique

Ce sont les plus importants du point de vue commercial, les plus importants. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. La figure 1.1 représente un exemple moléculaire de ce colorant.

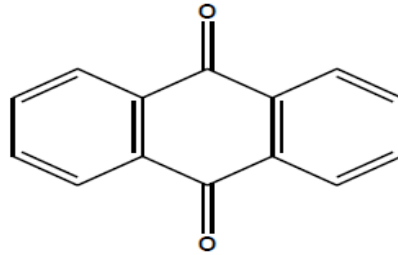


Figure 1.1: Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique [13].

1.4.1.2. Colorants indigoïdes

Ces colorants tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi que leur homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo. La figure 1.2 représente un exemple moléculaire de ce colorant.

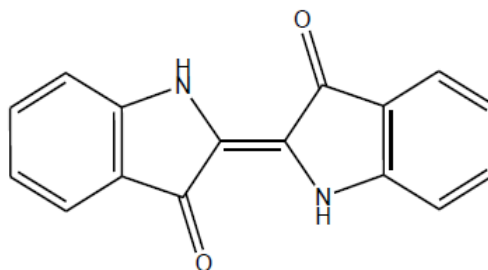


Figure 1.2: Structure moléculaire d'un colorant indigoïde [13].

1.4.1.3. Colorants xanthènes

Ils sont peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. La figure 1.3 représente un exemple moléculaire de ce colorant.

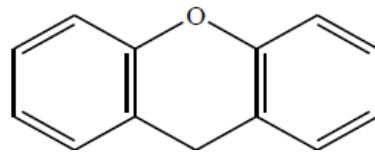


Figure 1.3 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène [13].

1.4.1.4. Phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [14]. La structure d'un colorant phtalocyanines est donnée dans la figure 1.4.

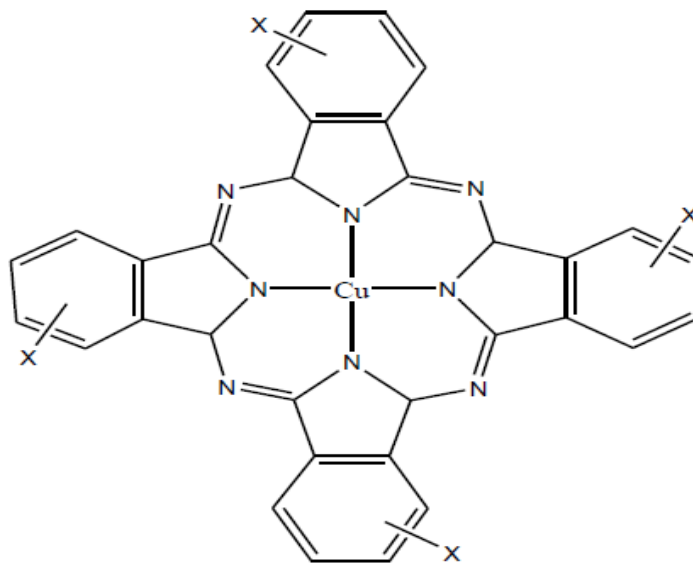


Figure 1.4 : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine [14].

1.4.1.5. Colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne.

Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [13 ,15]. La structure d'un colorant nitré est représenté dans la figure 1.5.

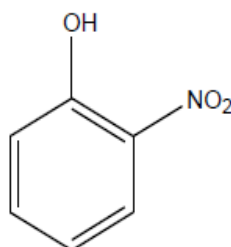


Figure 1.5 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé [15].

1.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochrome [13].

1.4.2.1. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

1.4.2.2. Colorants basiques ou cationiques

Ils renferment des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Nous citons le Vert Malachite dont la structure est représentée dans la figure 1.6.

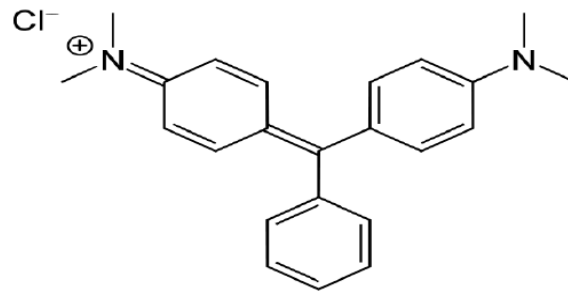


Figure 1.6. Structure du Vert Malachite.

1.4.2.3. Colorants directs

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

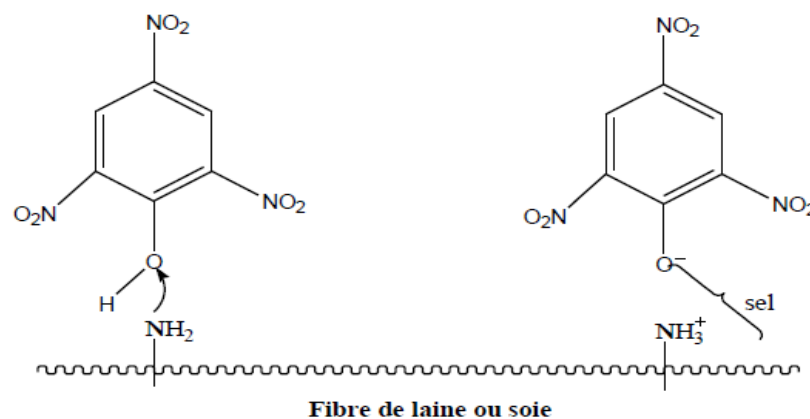


Figure 1.7 : Comportement du colorant direct en présence des fibres [13].

1.4.2.4. Colorants à mordants

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. Un schéma illustratif du comportement d'un colorant à mordant en présence du textile est donné dans la figure 1.8.

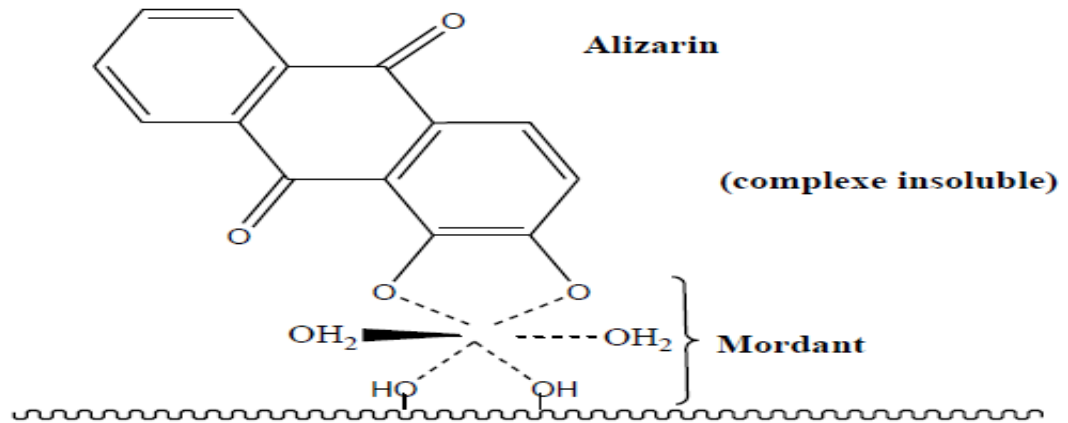


Figure 1.8 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile [13].

1.4.2.5. Colorants réactifs

Ils contiennent des groupes chromophores, leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres.

1.4.2.6. Colorants dispersés

Ils sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [13].

1.5. Utilisation des colorants

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés :

- Teinture et impression sur fibres et tissus de tous genres.
- Teinture du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation de la couleur à la chaux et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Colorants pour les vernis à alcool, les résines et les vernisnitro-cellulosiques.
- Préparation des rubans de machine à écrire.
- Préparation des craies de couleur et crayons de couleur.

- Préparation des denrées alimentaires.
- Préparation des papiers Carbone.
- Colorants pour les emplois médicaux.
- Teinture du papier.

2. Phénomène d'adsorption

2.1. Méthodes d'élimination des polluants

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres impacts pour le traitement des eaux usées de ces industries sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives lors de certains traitements.

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires de l'industrie textile se base sur l'utilisation des méthodes de traitement suivantes :

2.1.1. Méthodes biologiques

L'élimination des polluants organiques par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature utilise toujours pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; où les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [16].

2.1.2 Méthodes physico-chimiques

Elles comprennent : la coagulation et la floculation caractérisées par l'ajout du lait de chaux et du sulfate de fer. L'inconvénient de ce type de traitement est la production de boues assez hydrophiles et non valorisables [17].

2.1.3. Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées

de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les oxydants les plus utilisés sont l’ozone, le chlore, l’air et le permanganate de potassium. Leur action est très dépendante du pH et de la présence de catalyseur [17].

2.1.4. Méthodes physiques

2.1.4.1. Filtration sur membranes

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L’effluent passe à travers une membrane semi- perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre de pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques [18].

2.1.4.2. Adsorption sur charbon actif

L’adsorption est un procédé d’élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide [16]. Nous nous intéressons dans notre mémoire à l’adsorption sur charbon actif.

2.2. Adsorption sur charbon actif

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [19]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l’adsorbât [20]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d’adsorption : la chimisorption et la physisorption.

2.3. Types d’adsorption

2.3.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [21]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [19, 20, 22, 23]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

2.3.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à basses températures. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [19, 20, 22, 23]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [24, 25]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption.

Les liaisons (composés-adsorbant) sont de deux types :

- Liaisons de fortes énergies (>80 kJ. mol⁻¹) : liaisons ioniques et échanges de ligands
- Liaisons de faibles énergies (< 80 kJ. mol⁻¹) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [26] :

- Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions
- Adsorption par liaison hydrogène
- Adsorption par les forces de Van der Waals

- Retention hydrophobe.

2.4. 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 [27]. Il s'agit des paramètres suivants :

- Taille des molécules adsorbés** : D'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore de l'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.
- 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.
- 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 [28, 29, 30].
- Polarité et 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.

2.5. 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) [31].

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent

également influencer la capacité d'adsorption [32].

2.6. Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure 1.8, fait intervenir les étapes suivantes :

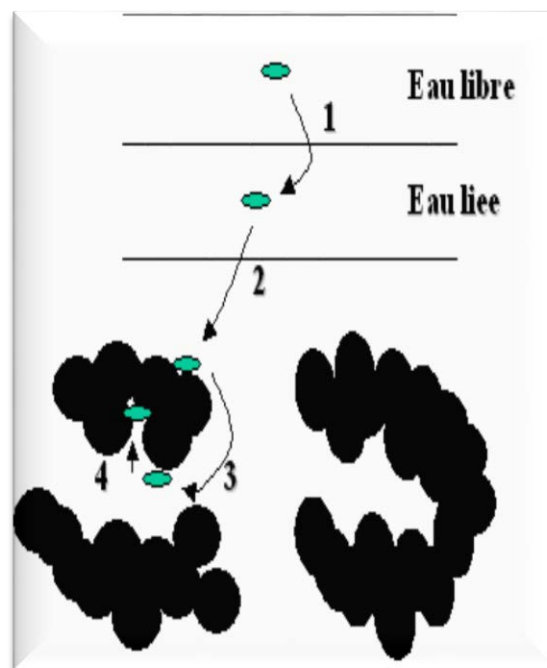


Figure 2.1 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux; d'après WEBER et SMITH.

- **1^{ère}étape** : (ou la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- **2^{ème}étape** : (ou la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).
- **3^{ème}étape** : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide

intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).

- **4^{ème} étape :** l'adsorption.

3. Les charbons actifs

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ d'où sa grande capacité d'adsorption.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [33].

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres [34], elle est représentée sur la (figure 1.9).

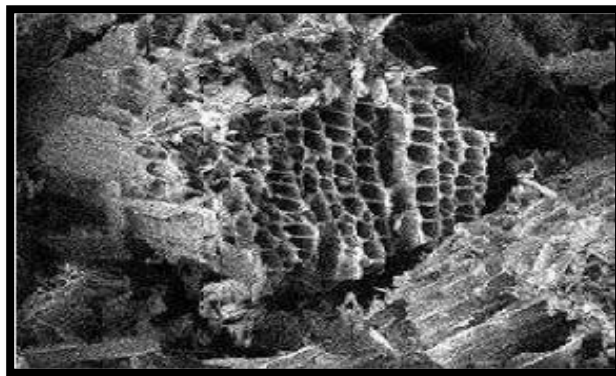


Figure 3.1: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [33].

3.1. Différents types de charbon actif

3.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100 μm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [35].



Figure 3.2: Charbon actif en poudre(CAP).

3.1.2. Charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [35].

3.2. Fabrication du charbon actif

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

a) Origine végétale

Le charbon végétal actif est obtenu par carbonisation de la matière végétale grâce à un procédé appelé activation. La surface d'adsorption est ensuite augmentée. Ce procédé a pour effet de créer à la surface du charbon d'innombrables pores ou orifices microscopiques qui vont attirer les molécules des différentes substances chimiques [36].

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- Déchets agricoles non utilisables, exemple : noyaux de fruit, coque de noix de coco[37, 38], bagasse de canne à sucre [39, 40], noyaux de dattes[41,42].
- Paille et enveloppes de céréales, exemple : blé et riz[43]

-Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois, exemple : bouleau, chêne, eucalyptus [40, 44], lignite [45].

b) Origine animale

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang et de leur chair.

c) Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grandes majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe.

3.3. Fabrication du charbon à partir de la biomasse

La biomasse est la matière végétale dérivée de la photosynthèse, réaction entre le CO₂ dans l'air, l'eau et la lumière du soleil. Typiquement, la photosynthèse convertit moins de 1% de la lumière du soleil disponible. Cette énergie est stockée dans les liaisons chimiques des végétaux [46].

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées : Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre. Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz. Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus, lignite, la luffa.

Pour le cas des résidus ligno-cellulosiques noyaux d'olive, de datte, de pêche, les coques d'amandes, etc. les fabricants ont trouvé des applications surtout dans la production de charbons actifs.

Bouchenafa –Saib al. [47] ont préparés deux types de charbons actifs, à partir de noyaux de dattes imprégnés par l'acide phosphorique à 85% (massique) à 500°C avec un taux d'imprégnation de 2 et par le chlorure de zinc à 600°C avec un taux d'imprégnation de 1, dans une atmosphère inerte. Ils ont obtenu une surface spécifique de 720 m² g⁻¹ avec un volume poreux de 0.63 cm³ g⁻¹ avec le premier agent chimique activant et 1322 m² g⁻¹ avec un volume de 0.81 cm³ g⁻¹ pour le second. Plus tard, ils ont préparé des charbons actifs à partir du marc de café. L'activation s'est effectuée en utilisant les mêmes agents activants. Cette étude appuie la première, en obtenant une surface spécifique plus grande et un volume microporeux plus important avec le ZnCl₂. Dans un autre travail, ils ont étudié la

valorisation des pneus et des noyaux de dattes en charbon actif en utilisant plusieurs méthodes, à savoir : l'activation chimique, l'activation physique ainsi que l'activation combinée. Ils obtiennent des charbons actifs avec de meilleures propriétés texturales en utilisant la première méthode. Un gramme de précurseur (synthétique ou naturel) est imprégné par 2ml d'acide phosphorique. Le mélange est porté à reflux pendant 2 h à 85°C, puis carbonisé à 500°C, pendant 2h, sous un flux d'azote (20 L h⁻¹). Les charbons actifs obtenus sont essentiellement mésoporeux pour les deux précurseurs. Le résidu de pneus développe une surface spécifique de 770 m² g⁻¹ et volume poreux total de 0,54 cm³ g⁻¹ tandis que les noyaux de dattes développent une surface spécifique de 1030 m² g⁻¹ et un volume poreux total de 1,25cm³ g⁻¹.

3.3.1. La luffa cylindrica

La *Luffa cylindrica* (syn *Luffa Aegyptica*) couramment appelée sponge gourd, smoothLoffa, loofah sponge, fait partie de la famille des cucurbitacées. C'est une vigne courante avec les feuilles arrondies et les fleurs jaunes. C'est une plante herbacée [48].



Figure 3.3: *L. Cylindrica*; (a) jeunes fruits, (b) fibres mûres avec graines.

Luffa principalement composée de cellulose 60%, d'hémicellulose 30% et de lignine 10%, c'est pourquoi elle s'appelle un matériau lignocellulosique [49]. La couleur du fruit de

Luffa à l'étape tendre est verte et jaune à la maturité. Les fruits sont lisses et cylindriques avec une chair blanche. La longueur du fruit est de 30 à 40 cm et contient de 50 à 60 graines [50].

3.3.1.1. Utilisation de la Luffa dans différent domaines

L'utilisation de la Luffa comme plante industrielle a débuté au Japon entre 1890 et 1895, suite à la découverte de l'aptitude de la fibre, qui s'obtient à partir du fruit mur, à la fabrication des filtres pour moteur à vapeur et pour ceux à moteur diesel [51].

a) Domestique

Les jeunes fruits sont employés comme légume cru préparés comme la courge ou consommés comme des concombres [52].

Une fois séparé de la peau, de la chair et des graines, le réseau de fibre après séchage peut être employé comme éponge de salle de bains, éponge de nettoyage de casserole, de vitre et de verre. La Luffa peut également être employée comme filtres et pour développer les produits chimiques purgatifs. Puisque la Luffa a un réseau compact des fibres étroites, son élasticité la rend utile pour beaucoup de produits comme des filtres, matériel d'emballage et les paniers [53].

b) Pharmaceutique

Dans les diverses pharmacopées traditionnelles brésilienne, les feuilles fraîches (en emplâtre) sont employées pour traiter les furoncles, pour traiter la rhinite, la sinusite, aménorrhée et l'hydropisie. Des essais cliniques ont été effectués en 1999, pour une utilisation en homéopathie (formule homéopathique en association avec d'autres composants) dans le traitement des sinusites aiguës [54].

c) Médicale et biologique

La plante est tonique, émétique et diurétique et utile dans le traitement de l'asthme et les maladies de peau. Elle est employée intérieurement pour le rhumatisme, mal de dos, l'hémorragie interne et les hémorroïdes. Les fibres de fruits secs sont employées en tant qu'éponges abrasives dans le soin de peau, pour enlever la peau morte d'où elle produit une lueur douce sur la peau. La circulation du sang que l'éponge induit sur la peau a été

créditée comme soulagement pour les victimes rhumatismales et arthritiques [53]. Les fruits sont anthelminthique, carminative, laxatifs, dépuratoires, émollient, expectorant et galactagogue et sont utiles dans la fièvre, la syphilis, les tumeurs, splenopathy et lèpre. La vigne est développée plus généralement pour l'intérieur fibreux des fruits. Il a la propriété purgative et est employé pour l'hydropisie, la néphrite, la bronchite chronique et les plaintes de poumon. Il est également appliqué au corps dans l'ictère putride [55].

3.3.1.2. Adsorption sur la luffa

a) La Luffa pour l'adsorption des métaux lourds

Cleber Antonio Lindino et al.[56] ont visé à explorer le processus d'adsorption du métal du cadmium toxique (Cd) sur l'éponge de luffa en mode batch. Ils ont étudiés l'influence des différents facteurs notamment la température, la concentration de soluté, le temps et le pH du milieu sur le processus d'adsorption.

Ils ont opté que pour des valeurs du pH alcalines, la formation des hydroxydes complexes, les carbonates et les complexes organiques abaissent la disponibilité des ions en métal pour la sorption sur les matériaux adsorbants. Un autre facteur important est que les valeurs du pH extrêmes peuvent endommager la structure du matériau adsorbant, entraînant la déformation cellulaire et la perte de masse significative d'où il a été remarquable que l'éponge ait adsorbé des quantités significatives de Cd dans la gamme de pH 4.0 à 6.0, indiquant qui n'est pas nécessaire pour ajuster le pH à la plupart des traitements des échantillons. Un taux de rétention élevé d'ions de Cd sur sa surface égale à 99.80% à pH 5.0 une fois filtré et 89.6% une fois mécaniquement remué. L'ion de Cd est spontanément et favorablement adsorbé par ce matériau, selon le modèle d'isotherme de Freundlich.

b) La luffa pour l'adsorption des composés organiques

Adsorption du phénol

Plusieurs études ont été faites sur le système d'adsorption Luffa /phénol. **Hanini et al.[57]** ont essayé d'évaluer les paramètres influençant sur l'adsorption du phénol par les fibres de la Luffa en système dynamique. Ils ont étudié la cinétique par les fibres brutes et modifiés afin de déterminer celui ayant une grande affinité par rapport à l'adsorbat. Tous les paramètres concernant le système dynamique ont été optimisés (la taille de lit, les débits des eaux à traiter, la température et les concentrations ... etc).

Dans toutes les expériences, les mesures sont faits sur une colonne de verre d'un diamètre égale à 4 cm et une longueur $L = 12.5$ cm. Ils ont opté pour une concentration $C = 94$ mg/L, et une masse $m_0 = 10$ g, à température $T = 20$ C° en fixant la hauteur du lit à $H = 5$ cm avec un débit de $Q = 0.19$ gauche. L'analyse est faite à l'aide d'un spectrophotomètre UV à la longueur d'onde de 270 nm. À la fin ils ont conclu que l'augmentation de débit mène à un abaissement de l'efficacité de l'élimination et l'augmentation de la hauteur du lit a peu d'effet sur les caractéristiques du système (augmentation significative de la capacité partielle).

Abdelwahab.O et al.[58] ont étudié la cinétique et les isothermes de l'adsorption de phénol présent dans les solutions aqueux ainsi que les paramètres thermodynamiques. Des expériences d'adsorption en batch ont été réalisées en fonction du pH, du temps de contact, de la concentration en phénol, de la masse d'adsorbant et de la température. Les conditions optimales pour l'adsorption maximum ont été atteintes à pH 7, pour une masse de 3 g de FLC. Des modèles d'isotherme de Langmuir, de Freundlich, de Temekin et de Dubinin–Radushkevich ont été choisis pour évaluer l'adsorption du phénol sur la FLC. Ils ont constaté que le modèle de Langmuir est mieux adapté à l'adsorption. L'équation de pseudo deuxième-ordre ainsi que le modèle de diffusion de micropore a bien décrit les données de la cinétique. À partir des paramètres Thermodynamiques calculés, le processus d'adsorption s'est avéré un processus exothermique.

Élimination des colorants organiques

H. Demir et al.[59] ont utilisé la *Luffa cylindrica* comme adsorbant pour l'adsorption d'un colorant organique (bleu de méthylène BM) en utilisant le mode en batch. Différentes températures et concentrations en colorant ont été étudiées dans cette étude. La cinétique de l'adsorption a été réalisée aux deux températures constantes (303 et 323 K) avec une concentration fixe de BM (6 mg.l^{-1}) pour une masse de Luffa égale à 200 mg.

Les isothermes d'adsorption ont été bien définies avec le modèle de Langmuir au lieu du modèle de Freundlich. La capacité moyenne d'adsorption de BM a été découverte en tant que 49 mg.g^{-1} pour une surface spécifique des fibres calculée en tant que $123 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

À l'équilibre, ils ont remarqué que la quantité de BM adsorbé par la Luffa n'a pas été influencée par la température moyenne et l'effet de la concentration du BM dans le soluté a été dominant. Ils ont déterminé que l'adsorption de BM sur la Luffa est une réaction

relativement irréversible et exothermique. Les paramètres thermodynamiques ont indiqué que l'adsorption de BM se produit spontanément sans exiger une énergie d'activation élevée.

Chapitre 2

MATERIELS ET METHODES

Introduction

Elaborer des charbons actifs à partir des déchets végétaux et d'un biomatériau est intéressant du point de vue économique. En effet, c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base [60]. L'objectif de notre étude est l'exploitation des sous-produits naturels de notre pays en charbon actif. A cet effet, le recyclage des noyaux de dattes et la valorisation de la luffa en produits finis industriellement exploitables a été étudiée. Par ailleurs, l'étude de l'efficacité du charbon actif obtenu à partir de la luffa pour l'élimination d'un colorant textile dans l'eau a été testée et comparée à un charbon actif commercial.

1. Préparation des charbons actifs

1.1. Charbon actif commercial

Le charbon actif commercial, noté CAC, utilisé dans les essais d'adsorption est de marque PANREAK.

➤ **Echantillonnage et lavage**

Le charbon actif commercial est lavé avec de l'eau distillé avec un soxhlet, afin d'éliminer les impuretés. Ce dernier est séché dans une étuve à une température comprise entre 80 et 100°C, puis broyé. Les particules récupérées sont tamisées. Seule la fraction inférieure à 800 µm est retenue.



Figure 2.1. Charbon actif commercial

1.2.Charbon actif élaboré à partir de la Luffa

➤ **Echantillonnage et lavage :**

La courge de Luffa est lavée abondamment à l'eau de robinet tiède puis à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés .puis séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 heures. Après le broyage réalisé à l'aide d'un moulin à café, les particules récupérées sont tamisées, Seules les fractions de 800µm sont retenues. Une photographie de la courge de luffa est donnée dans la figure 2.2.



Figure 2.2. Lavage et séchage et broyage du luffa

➤ **Activation chimique :**

Dans ce type d'activation, la carbonisation et l'activation sont menées en une seule étape. La fraction retenue de la courge de luffa est imprégnée avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4), avec un rapport de (1/3) (1 g de luffa pour 3g de H_3PO_4). Le mélange est mis sous agitation pendant 3 heures (ce temps est estimé suffisant pour que l'agent chimique activant puisse occuper toute la surface du substrat et amorcer la digestion du matériau lignocellulosique) à une température égal à 80°C. La pâte ainsi obtenue est placée dans un four tubulaire programmable à une température de 500°C, avec une montée de température de 5°C/mn, sous flux d'azote avec un débit de 60 ml/min. L'activation est maintenue

pendant 1h. Les charbons obtenus sont lavés à l'aide d'un soxhlet jusqu'à pH constant. Le charbon actif obtenu est noté CAL.

2. Caractérisation des charbons actifs

La caractérisation des différents charbons actifs consiste en la détermination du point de charge nulle (PH_{pzc}). Celle-ci a été faite pour étudier la charge de surface des différents adsorbants. La méthode consiste à placer 50 ml de solution de KCL 0.1 M en flacons fermés et d'ajuster le PH de chacun (valeurs de 2, 4, 6, 8, 10 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl de concentration de 0.1 M. Dans chaque flacons, nous ajoutons 0.05 g d'adsorbant (CAC et CAP). Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante pendant 24h afin de déterminer le PH final. Le PH_{pzc} est le point où la courbe PH_{final} vs $\text{PH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne $\text{PH}_{\text{final}} = \text{PH}_{\text{initial}}$. [47]

3. Etude de l'adsorption du vert malachite sur charbons actifs

3.1. Vert malachite

Le Vert Malachite (ou le vert d'aniline, ou le vert de diamant B), noté VM, est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Outre comme colorant, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux. Ces différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 2.1. Caractéristiques du Vert Malachite

| | |
|------------------------|---|
| Nom | 4-[(4-diméthylaminophenyl)-phenyl-méthyl]- <i>N,N</i> -diméthyl-aniline |
| Formule brute | C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂ |
| Apparence | Cristaux vert foncé |
| Masse molaire | 364.911 g.mol ⁻¹ |
| pKa | 10 |
| Λ_{max} | 617 nm |

3.2. Courbe d'étalonnage

Une solution mère du Vert Malachite de concentration de 100 mg/l a été préparé pour réaliser une série des solutions de concentration bien déterminées (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35 mg/L) par la méthode de dilution. Ces solutions sont analysées par spectroscopie UV-visible qui permet déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans le domaine spectral ou la longueur d'onde de Vert Malachite est de 617nm.

3.3. Optimisation des conditions opératoires

Les essais de cinétique sont réalisés en mélangeant des volumes de 50ml de solutions de Vert Malachite pour différentes valeurs de concentration, avec une masse de charbon actif (CAC et CAP) de 0.05g. Nous avons noté que la température du milieu était de 21°C. Nous avons noté le pH de solution colorée qui est égal à 4.

L'homogénéisation des mélanges est assurée par une vitesse d'agitation constante de 150 tr/min, Des prélèvements sont effectués à différents intervalles de temps (de 5 à 120mn). La concentration du colorant est déterminée par spectrophotométrie UV/Visible avec une longueur d'onde $\lambda = 617\text{nm}$.

3.4. Effet du temps et de l'agitation sur l'adsorption du vert malachite

Les essais de cinétique sont réalisés en mélangeant des volumes de 50ml de solutions de Vert Malachite pour une concentration de 50 mg/L, avec une masse de charbon actif (CAC et CAP) de 0.05g. Nous avons noté que la température du milieu était de 21°C. D'autre part, le pH des solutions a été ajusté au pH_{pzc} de chaque charbon actif.

L'homogénéisation des mélanges est assurée par une vitesse d'agitation constante de 150 tr/min, après de 225tr/min. Des prélèvements sont effectués à différents intervalles de temps (de 5 à 120mn). La concentration du colorant est déterminée par spectrophotométrie UV/Visible avec une longueur d'onde $\lambda = 617\text{nm}$.



Figure 2.3 : Photographie de l'adsorption en batch

3.5. Effet du pH sur l'adsorption du vert malachite

L'effet du pH a été étudié en utilisant un pH-mètre « InoLab pH Level 1, D-82362 Weillheim, Allemagne ». Une masse de 0,05 g de charbon actif a été ajoutée à un volume de 50 mL de la solution du Vert Malachite d'une concentration égale à 50 mg/L, dans des bouteilles opaques. Le pH des solutions a été ajusté aux valeurs suivantes : 2, 4, 7 et 9 pour l'adsorption avec le CAP et aux valeurs de : 2, 4, 7.5 et 9 pour l'adsorption avec le CAC en ajoutant soit du HCl ou du NaOH concentrés à 0,1 M. Les mélanges sont ensuite agités pendant 30 min à 225 tr/min, à température de 21°C. Les concentrations résiduelles des colorants ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde ($\lambda = 617$ nm).

3.6. Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du vert malachite

Les essais ont été réalisés par agitation de 50 mL de solutions des colorants à 50 mg/L, avec différentes masses de charbon actif (0.025, 0.05, 0.07 et 0.1), sous une agitation constante de 225 tr/min, pendant 30 min, à température 21°C en protégeant les échantillons contre les effets de la lumière. Des petits volumes de chaque échantillon ont été filtrés et la concentration résiduelle du colorant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde ($\lambda = 617$ nm pour le Vert Malachite).

3.7. Effet de la concentration sur l'adsorption du vert malachite

Les essais ont été réalisés par agitation de 50 mL de solutions de colorant à des concentrations différentes (25, 50, et 100 mg/L), avec une masse de charbon actif de 0.05g sous une agitation constante de 225 tr/min, pendant 30 min, à température 21°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 ($\lambda = 617$ nm pour le Vert Malachite).

3.8. Effet de température sur l'adsorption du vert malachite

Les essais ont été réalisés par agitation de 50 mL de solutions de colorant à une concentration de 50 mg/L avec une masse de charbon actif de 0.05g sous une agitation constante de 225 tr/min, pendant 30 min, à des températures différentes ± 1 (5, 10, 30, 21, 40) 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 ($\lambda = 617$ nm pour le Vert Malachite).



Figure 2.4 : Photographie des essais d'adsorption à différentes températures

4. Calcul des quantités adsorbées et du rendement

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 [61] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_0 : Concentration initiale du substrat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à l'instant t du processus d'adsorption

Avec :

$V = 0.05 \text{ L}$

$m = 0.05 \text{ g}$

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

$C_t = \frac{\text{abs}}{0.138}$ pour le Vert Malachite.

0.138 a été obtenues par la courbe d'talonnage

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

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

On peut également évaluer les quantités adsorbées par R% qui est le rendement d'élimination du VM défini par :

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

C_0 : concentration initiale de la phase liquide (mg/l)

C_e : concentration d'équilibre (mg/l)

5. Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier FTIR

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des adsorbants avant et après adsorption ont été enregistrés dans la plage de nombre d'ondes de 4000-400 cm^{-1} .



Figure 2.5 : photographie de spectre FTIR utilisé

6. Cinétique d'adsorption

6.1. Modèle de Lagergren de pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre connu par l'équation de Lagergren [62] est basé sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2.3)$$

où Q_e et Q_t (mg g^{-1}) sont respectivement les quantités du polluant adsorbé à l'équilibre et à l'instant t , et k_1 est la constante de vitesse en mn^{-1} . La loi de vitesse intégrée après l'application de la condition initiale $Q=0$ à $t=0$ devient une équation linéaire donnée par l'Equation (2.4) :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - Kt \quad (2.4)$$

Les valeurs de k_1 et de Q_e ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps..

6.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre a été utilisé pour décrire la cinétique du processus d'adsorption, l'équation du modèle est de la forme :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.5)$$

avec k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{mn}^{-1}$) est la constante cinétique du pseudo second ordre de la réaction d'adsorption. Après intégration entre $t=0$ et t , d'une part, et $Q_t = 0$ et Q_t , d'autre part, on obtient la forme linéaire donnée par l'Equation 2.6

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(k_2 Q_e^2)} + \frac{t}{Q_e} \quad (2.6)$$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant t/Q_t en fonction de t .

7. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [28]. Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [32].

7.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [63] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [64]:

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e} \quad (2.7)$$

Avec :

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

a : Capacité d'adsorption à la saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide)

b : coefficient d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système (adsorbant-adsorbat).

$a \cdot b = K_L$: constante d'équilibre de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

La linéarisation de l'équation (2.7) conduit à l'équation suivante [65] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a - b \cdot c_e} + \frac{1}{a} \quad (2.8)$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure 2.7). Les valeurs des constantes **a** et **b** peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (B) de cette figure.

La valeur de **a** peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe

- a) représentée par $Q_e = f(C_e)$, qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale.

Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

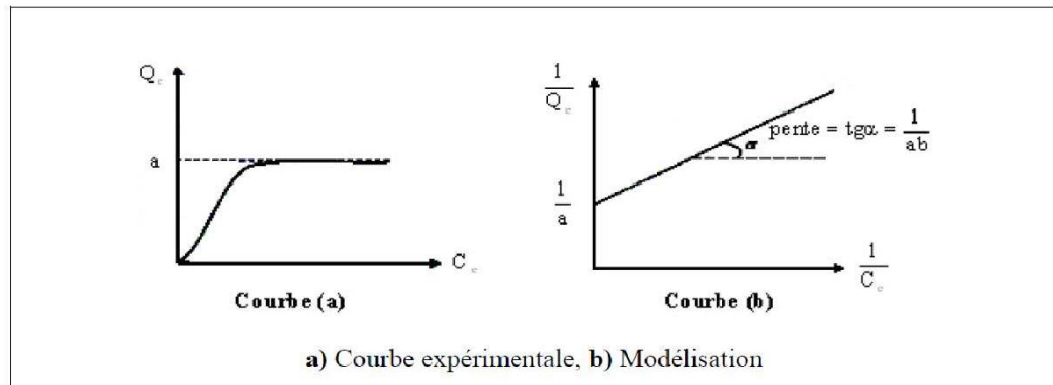


Figure 2.6 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.

7.2. Isotherme de Freundlich

Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (figure A.2). Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [65, 66] :

$$Q_e = k_f C_e^n \quad (2.9)$$

Q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{L}^{-1} \cdot \text{mg}$) respectivement.

k_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich K_f et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (2.9) pour donner:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \ln C_e \quad (2.10)$$

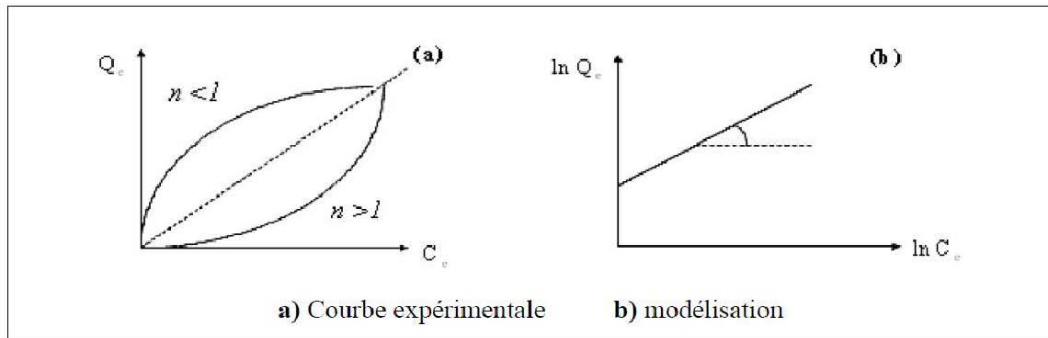
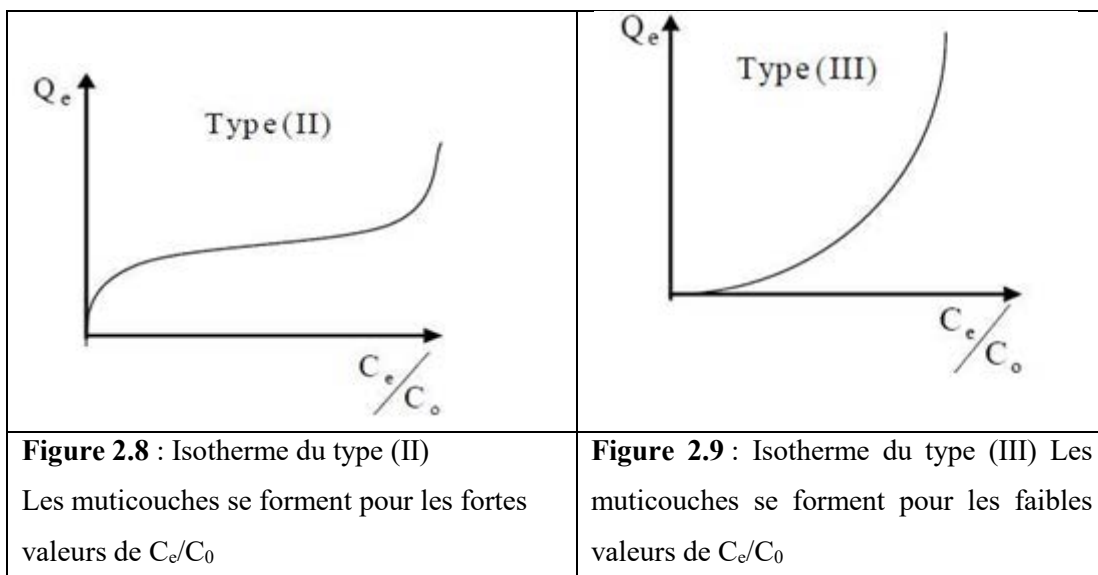
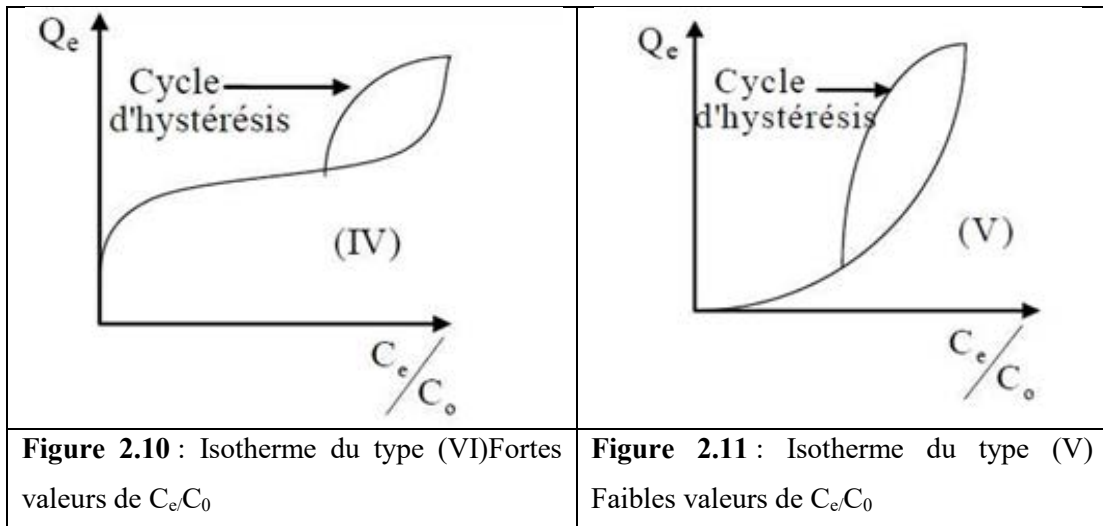


Figure 2.7 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant [64].

- L'isotherme du type (II) et (III) représente la formation de multicouches pour les valeurs fortes et faibles de (C_e/C_0) respectivement .
- Les isothermes du type IV et V correspondent à la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport C_e/C_0 mais en tenant compte de la porosité.





Par ailleurs, en tenant compte de la compétitivité du solvant (H_2O par exemple) lors du processus d'adsorption, d'autres isothermes ont été suggérées pour décrire ce phénomène. Il s'agit d'isothermes du type L, S, C et H:

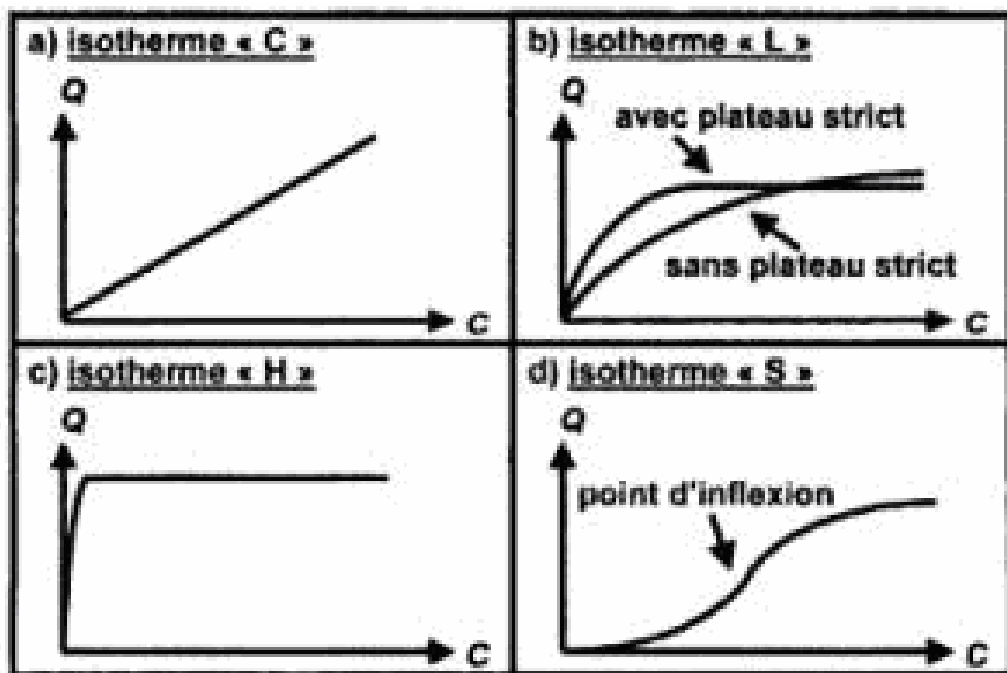


Figure 2.12 : Allures des isothermes d'adsorption selon Gilles *et coll.*, 1960

- Type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbé,
- Type S, indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbé,
- Type C, est signe d'une partition constante entre l'adsorbé et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.
- Type H, indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

1.Caractérisation des charbons actifs

La caractérisation des charbons actifs par le point de charge nulle a été effectuée. Le pH_{PZC} est la valeur du pH par laquelle la surface du matériau est neutre (le point de charge nulle).

- Si $pH < pH_{pzc}$ alors la charge nette est positive et la surface est attracteur de charges négatives (espèces portant des charges négatives) .
- Si $pH > pH_{pzc}$ alors la charge nette est négative et la surface est attracteur de charges positives (espèces portant des charges positives) .

Les points d'intersection qui résultent en traçant la courbe $Q=f(pH)$ donnent les valeurs du pH_{pzc} des différents échantillons de la *Luffa cylindrica*

Les points de charge nulle représentant le pH du palier sont reportés sur le tableau suivant :

Tableau 3.1 : Les valeurs du point de charge nulle des deux types de charbon actif

| Echantillon | CAP | CAC |
|-------------|-----|-----|
| PZC | 7 | 7.5 |

Le pH_{pzc} de charbon actif préparé à partir de la luffa est de 7 et celui du charbon actif commercial et de 7.5. Le potentiel de charge nulle est défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre .si le pH de la solution est basique la surface est acide, et inversement.

1. Adsorption du vert malachite

1.1.Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du polluant, Vert Malachite (VM) exprimant l'absorbance en fonction du temps sont présentées dans l'annexe B.1. Elle est déterminée à 21°C, température de travail de toutes les étapes d'adsorption.

1.2.Optimisation des conditions opératoires

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration initiale du VM sur la cinétique d'adsorption par le CAC et le CAP, des essais ont été menés avec des concentrations en polluant allant de 25 jusqu'à 100 mg/L pendant 3h.

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes cinétiques données dans les figures 3.1 et 3.2.

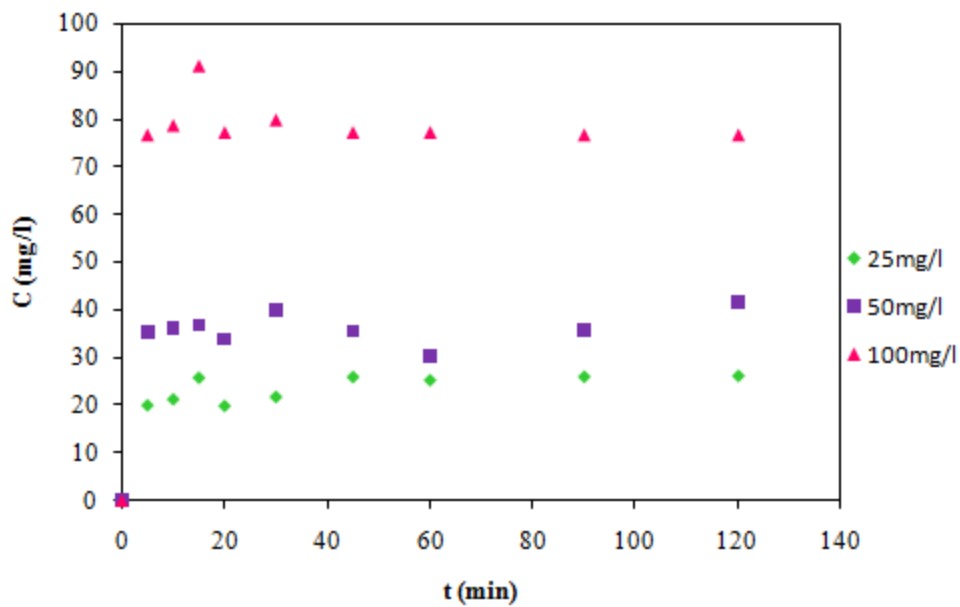


Figure 3.1 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du VM par le CAC (à $V=150\text{tr/mn}$, $v=50\text{mL}$, $C=25-100\text{mg/L}$, $m=0.05\text{g}$, $\text{pH}=4$, $T^\circ=20.9^\circ\text{C}$).

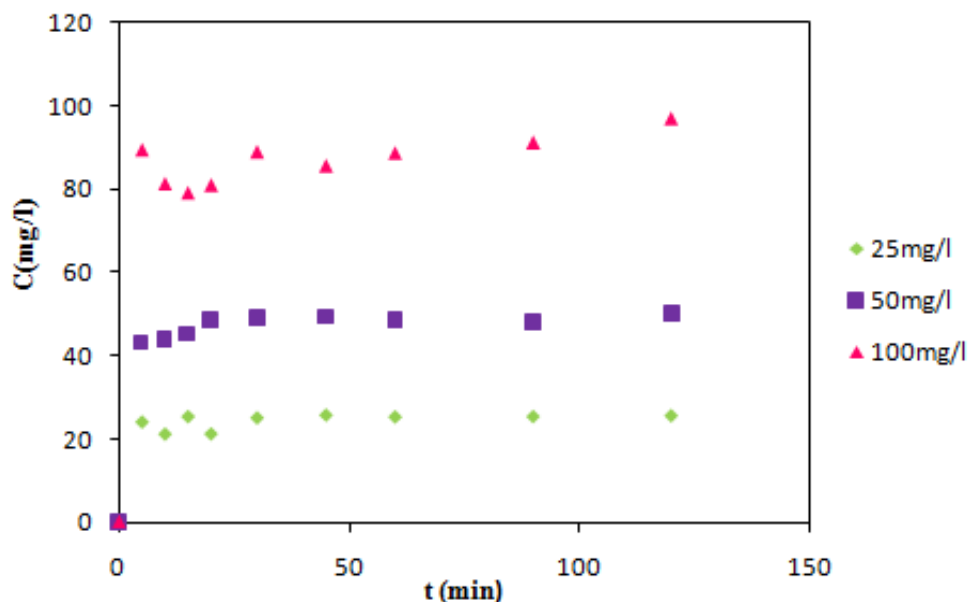


Figure 3.2 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du VM par le CAP (à $V=150\text{tr/mn}$, $v=50\text{mL}$, $C=25-100\text{mg/L}$, $m=0.05\text{g}$, $\text{pH}=4$, $T^\circ=20.9^\circ\text{C}$).

Ces résultats montrent globalement que, plus la concentration initiale en colorant est grande, plus la quantité adsorbée est importante. En effet, en augmentant la concentration du colorant, la diffusion à son tour augmente, et par conséquent l'affinité entre l'adsorbat VM et l'adsorbant (CAC ou CAP) est meilleure. A travers ces résultats, nous avons choisi de travailler avec une concentration en polluant de 50 mg/L.

1.3.Effet du temps de contact et de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du VM

Afin de connaître le temps d'équilibre qui correspond à la saturation, le phénomène de transfert de polluant de la phase liquide vers la phase solide, sans aucune réaction chimique a été étudié. L'étude consiste à la mise en contact, en batch, du polluant et de l'adsorbant, en suivant les variations de la quantité adsorbée au cours du temps ; sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en colorant : 50mg/L
- Masse de l'adsorbant : 0,05g
- pH du milieu : pH_{pzc} relatif à chaque charbon actif
- Volume de la solution à traiter : 50mL
- Température de 20.9°C
- Vitesse de 150 tr/mn.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 3.3.

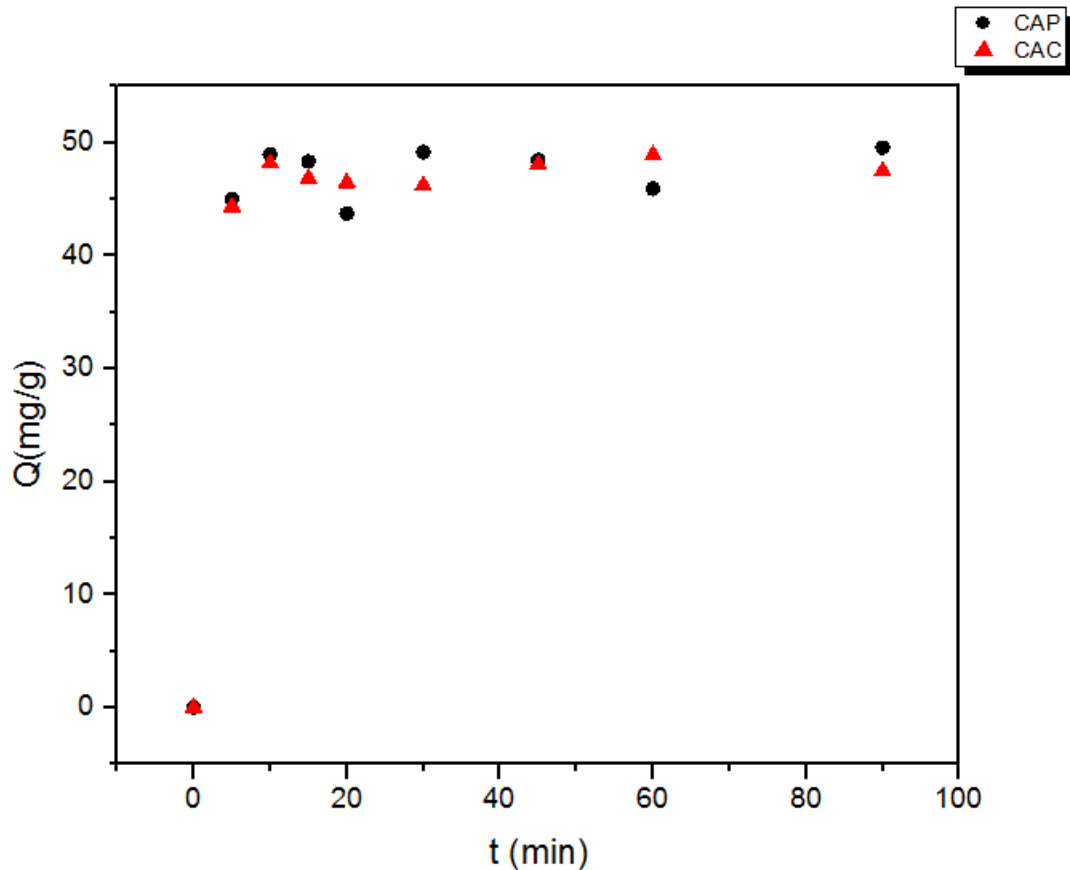


Figure 3.3 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du VM par le CAC et le CAP (à $V=150\text{tr/mn}$, $v=50\text{mL}$, $C=50\text{mg/L}$, $m=0.05\text{g}$, $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pzc}}$, $T^\circ=20.9^\circ\text{C}$.)

La figure 3.3 représente l'évolution de la quantité adsorbée du VM en fonction du temps, cette figure met en évidence deux parties :

- Une première partie caractérisée par une forte adsorption du VM, dès les premières minutes de contact adsorbant/adsorbé. Cette phase correspond à un transfert de l'adsorbé de la phase liquide à la surface du matériau, La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants au-delà d'un certain temps. À la fin de cette zone l'équilibre est atteint aux alentours de 30 minutes, ce temps est jugé suffisant pour atteindre l'équilibre pour l'étude des facteurs influençant l'adsorption du VM sur le CAC et le CAP
- Une deuxième partie plus lente. Dans cette zone, l'adsorption est maximale et les cinétiques d'adsorption deviennent très lentes.

1.4. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du VM

L'étude consiste à suivre la variation de la quantité adsorbée au cours du temps avec une vitesse d'agitation de 225 tr/mn. Les conditions de travail sont :

- Concentration initiale en colorant : 50mg/L
- Masse de l'adsorbant : 0,05g
- pH du milieu : pH_{pzc} relatif à chaque charbon actif
- Volume de solution à traiter : 50mL
- Température de 20.9°C
- Vitesse de 225 tr/mn

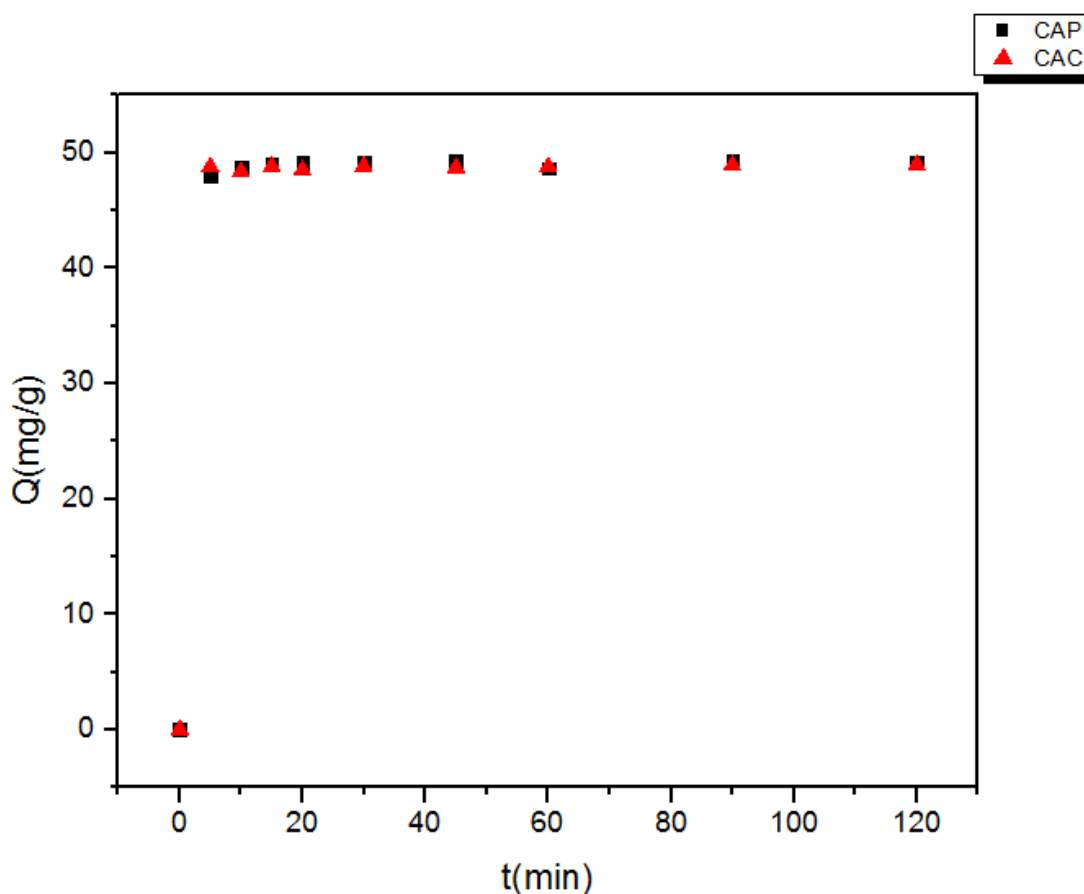


Figure 3.4 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du VM par le CAC et le CAP (à $V=225\text{tr/min}$, $v=50\text{ml}$, $C=50\text{mg/l}$, $m=0.05\text{g}$, $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pz}}$, $T^{\circ}=20.9^{\circ}\text{C}$).

La figure représente l'évolution de la quantité adsorbée de VM en fonction du temps. L'adsorption a été plus rapide à cette vitesse (225 tr/mn) ce qui implique une diffusion très

rapide du polluant. En effet, dès le démarrage du mécanisme, la quantité adsorbée est presque constante au bout de quelques minutes à cause de la saturation des sites actifs de notre adsorbant. Les résultats obtenus lors de l'utilisation de CAC donnent la même allure que lors de l'utilisation de CAP, ce qui implique que le charbon actif préparé à base de luffa est performant. Ces essais nous ont permis d'affiner nos conditions opératoires. Il en résulte que le temps des réactions suivantes se fera à 30 minutes et la vitesse d'agitation se fera à 225 tr/mn.

1.5.Effet du pH sur l'adsorption du VM

Les conditions opératoires sont comme suit :

- Concentration initiale en colorant de 50mg/L
- Masse de l'adsorbant : 0,05g
- Des valeurs de pH différentes : 2, 4, 6, 7, 7.5 et 9
- Volume de la solution à traiter de 50mL
- Température de 20.9°C.
- Vitesse de 225 tr/mn.
- Temps d'équilibre de 30 mn.

La figure 3.5 présente les résultats obtenus au cours de cette étude.

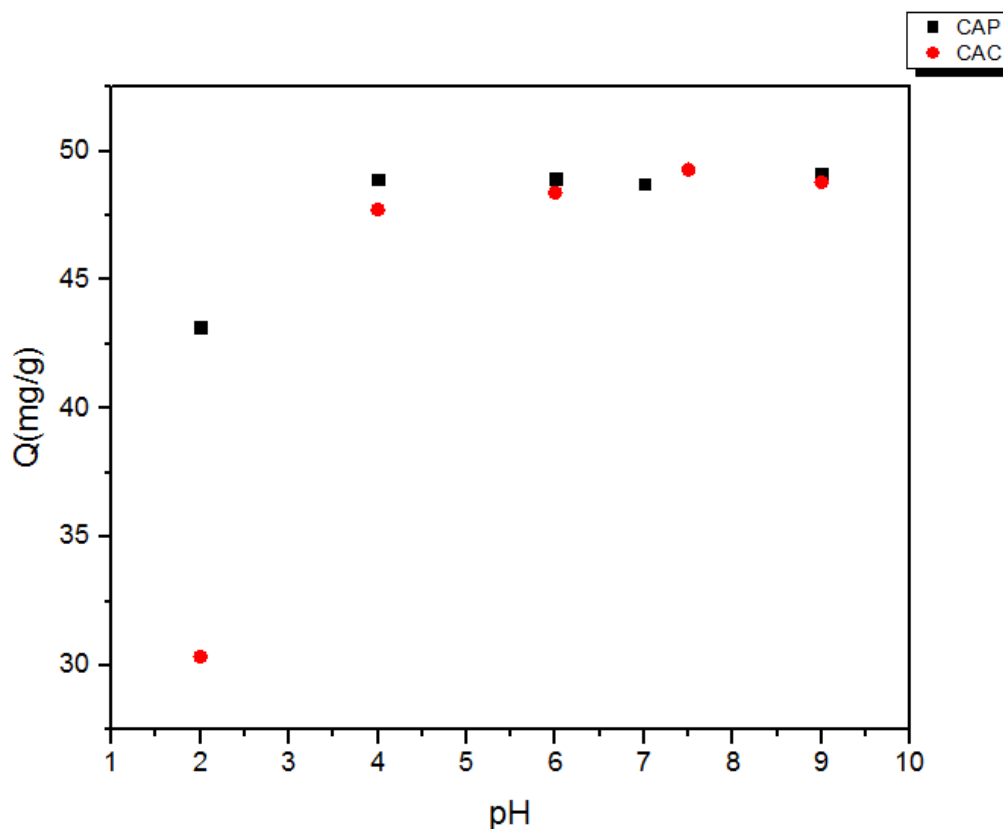


Figure 3.5 : Effet du pH sur l'adsorption du VM par le CAC et le CAP (à $V= 225\text{tr/mn}$, $v=50\text{mL}$, $c = 50\text{mg/L}$, $m= 0.05\text{g}$, $\text{pH}= 2 - 9$, $T^{\circ}=20.9^{\circ}\text{C}$).

Le pH optimal varie d'un échantillon à l'autre en fonction de l'adsorbant utilisé.

Pour le VM, l'adsorption augmente proportionnellement de façon significative avec l'augmentation du pH c'est à dire un pH supérieur au pH_{pzc} . On suppose que cette augmentation est due aux fortes interactions électrostatiques qui pourraient avoir lieu entre les charges positives des colorants et les charges négatives de surface d'adsorbant.

1.6.Effet de la masse sur l'adsorption du VM

Dans cette étape nous avons travaillé avec les conditions opératoires suivantes:

- Concentration initiale en colorant : 50mg/L
- Masse de l'adsorbant : $0.025, 0.05, 0.07$ et 0.1
- pH du milieu : $7 \pm 0,5$
- Volume de la solution à traiter : 50mL
- Température de 20.9°C
- Vitesse de 225tr/mn

- Temps : 30 mn

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 3.6 et 3.7.

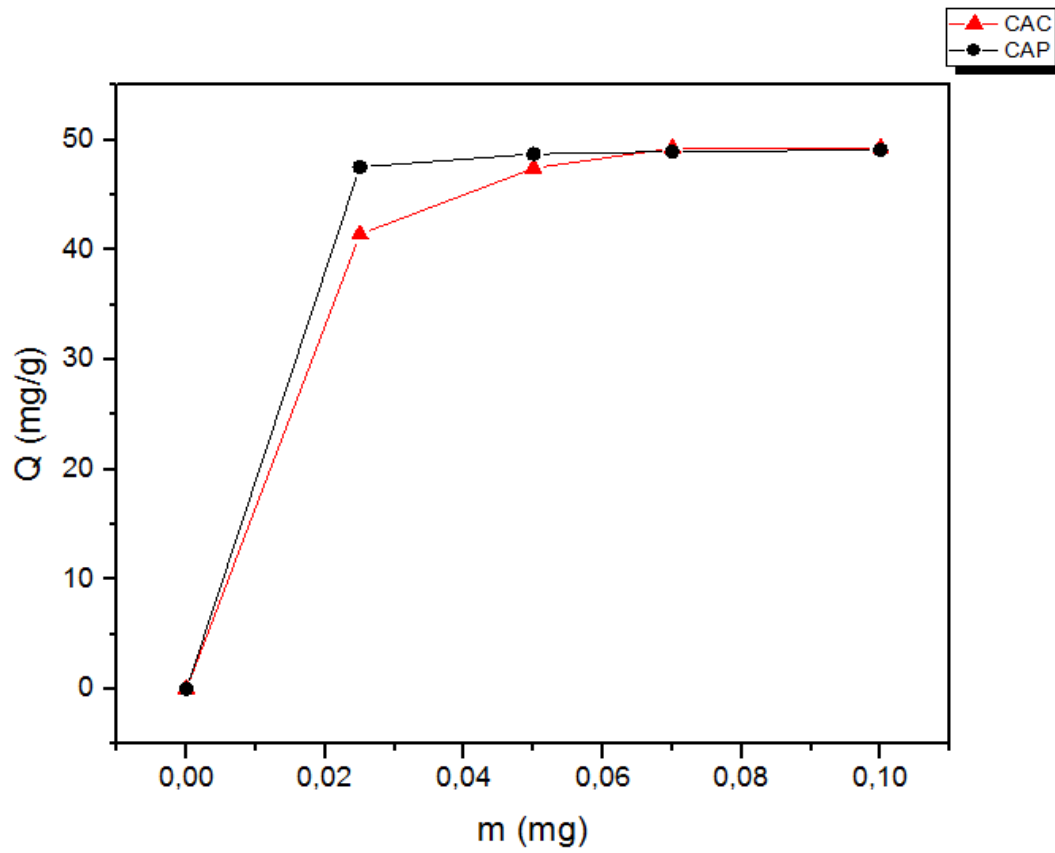


Figure 3.6 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du VM par le CAC et le CAP à $V=225\text{tr/ml}$, $v = 50\text{mL}$, $c = 50\text{mg/L}$, $m = 0.05\text{g}$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$, $T^\circ = 20.9^\circ\text{C}$.

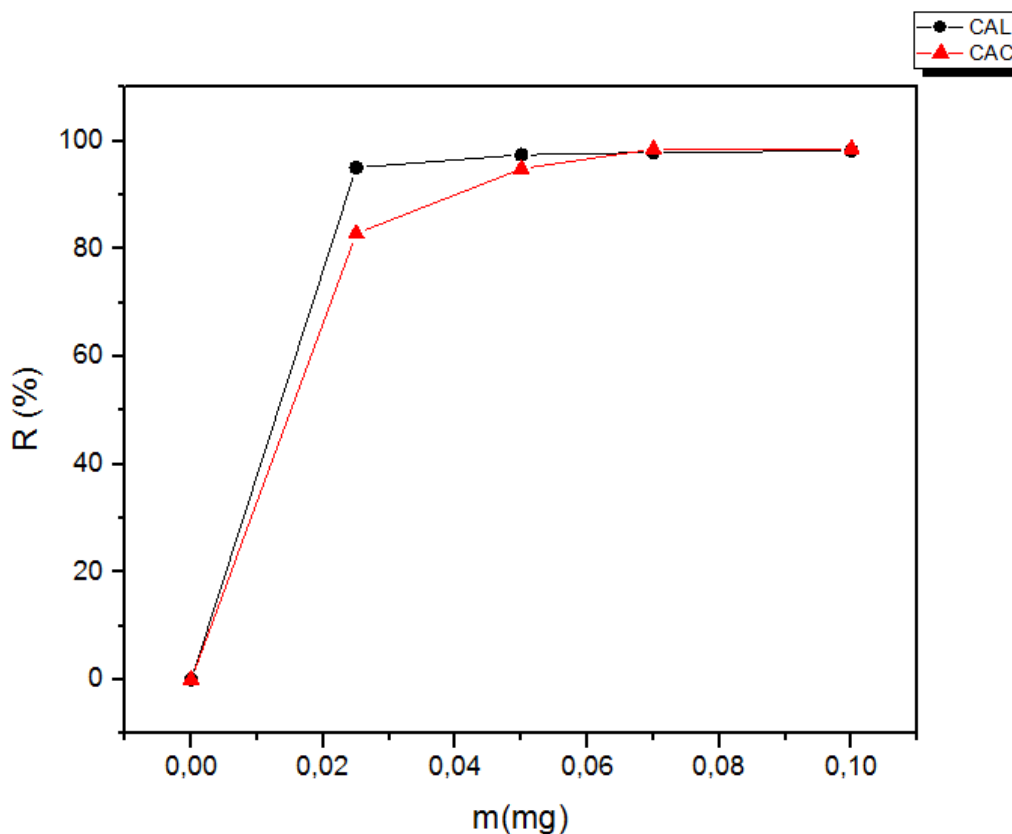


Figure 3.7 : Rendement d'élimination de VM en fonction de la masse de l'adsorbant
 $R\% = f(m)$

Les deux courbes montrent que le rendement d'élimination ou la quantité du VM adsorbé à l'équilibre (pour les deux charbons actifs) est d'autant plus importante quand la quantité de l'adsorbant est élevée. Ce comportement résulte du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est plus important jusqu'à atteindre l'équilibre qui correspond à la saturation de la surface.

Un maximum d'adsorption à hauteur de 98.60% et de 98.20% pour le charbon actif préparé CAP et le charbon actif commercial CAC respectivement ont été atteints pour l'élimination du VM.

Pour une masse de 0.025g, le rendement d'élimination du VM pour le charbon actif préparé (95.07%) est plus important que le charbon actif commercial (82.84%). Ce qui implique que notre charbon préparé à base de luffa est meilleur que le charbon actif commercial.

1.7. Effet de la concentration sur l'adsorption du VM

Dans cette étape nous avons travaillé avec les conditions suivantes

- Concentration initiale en colorant : 25, 50 et 100 mg/L
- Masse de l'adsorbant : 0.05 g
- pH du milieu : $7 \pm 0,5$
- Volume de la solution à traiter : 50mL
- Température de 20.9°C
- Vitesse de 225 tr/mn
- Temps : 30 mn

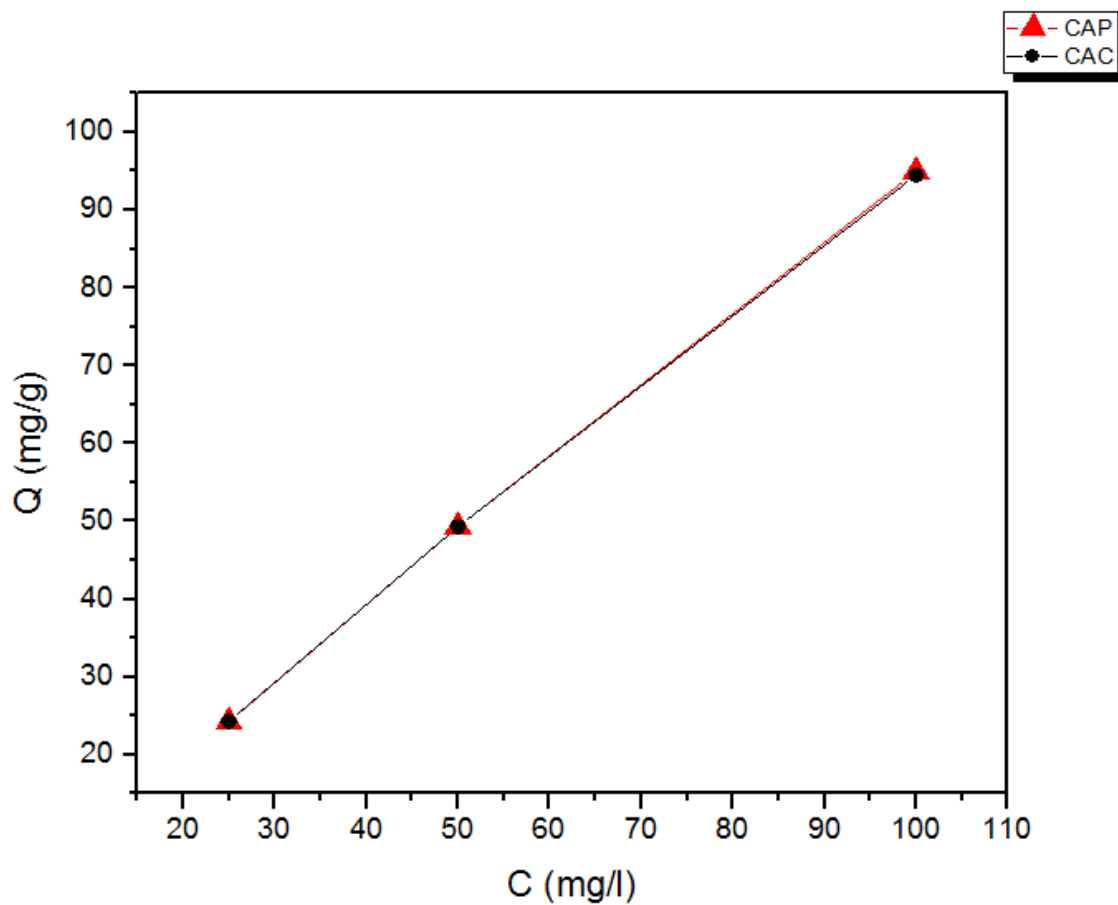


Figure 3.8 : Effet de la concentration du VM sur l'adsorption du VM par le CAC et le CAP (à $V=225\text{tr/mn}$, $v=50\text{mL}$, $C=25-100\text{mg/L}$, $m=0.05\text{g}$, $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pzc}}$, $T^{\circ}=20.9^{\circ}\text{C}$).

D'après le graphe les résultats obtenus lors de l'adsorption de VM sur les deux charbons actifs utilisés (commercial et luffa) sont identiques. Ces résultats montrent globalement que, plus la concentration initiale en colorant est grande plus la quantité adsorbée est importante, car en augmentant la concentration du colorant, la diffusion a son tour augmente, et par conséquent l'affinité entre l'adsorbat (Vert Malachite) et l'adsorbant (charbon actif) est meilleure.

1.8. Effet de température sur l'adsorption du VM

Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption du VM par le CAP et le CAC, nous avons effectué des expériences de décoloration en variant la température des solutions colorées de 5 à 40°C.

Les résultats expérimentaux obtenus illustrés dans la figure 3.9 prouvent que ce paramètre affecte le processus d'adsorption et montrent que les deux charbons actifs ne réagissent pas de la même manière.

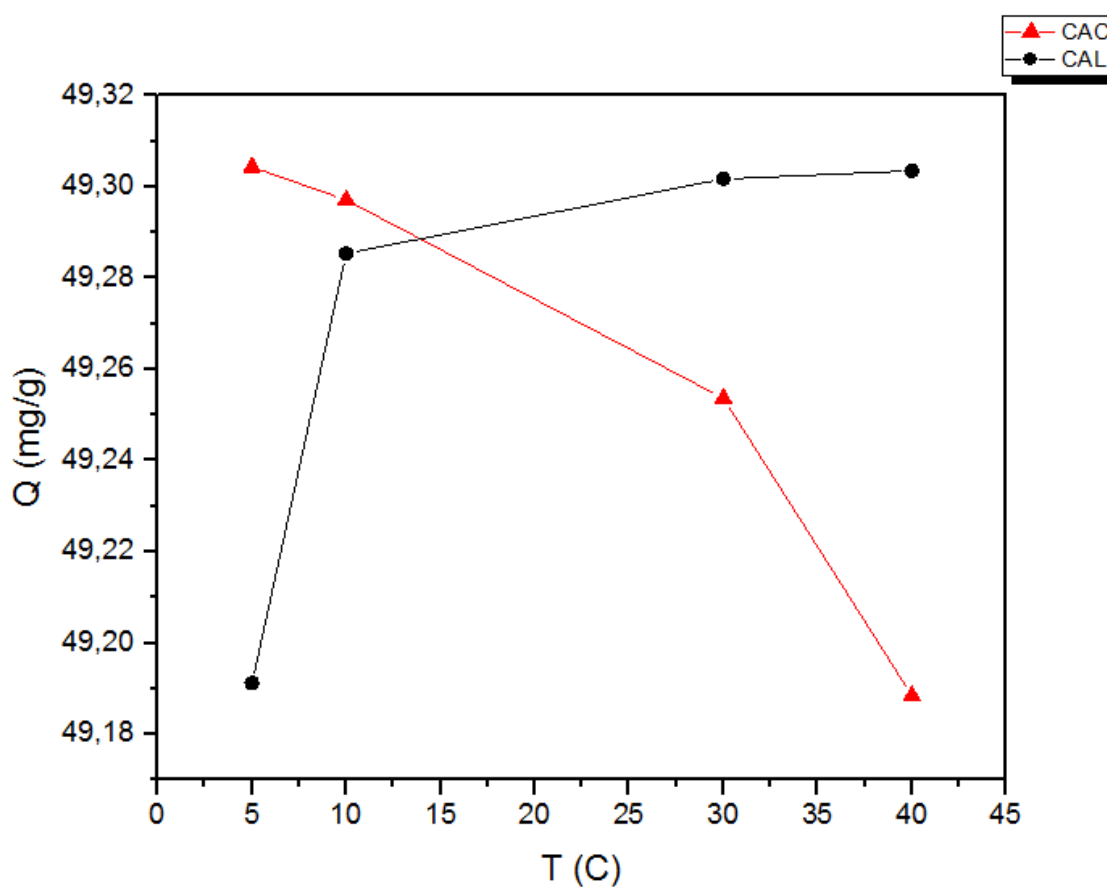


Figure 3.9 : Effet de la température ($\dot{V}= 225\text{tr/min}$, $v = 50\text{ml}$, $C=25 - 100\text{mg/l}$, $m = 0.05\text{g}$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$, $T^{\circ}=5 - 40^{\circ}\text{C}$).

L'augmentation de la capacité d'adsorption du VM par le CAP avec l'augmentation de la température indique que le processus est endothermique. Quant à la diminution de la capacité d'adsorption du VM avec l'augmentation de la température, en utilisant le CAC, indique que le processus est exothermique, et conduirait dans ces conditions à une adsorption physique.

2. Paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques tel que : ΔH° , ΔG° , ΔS° est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Ces derniers ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [67] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{-\Delta H^\circ}{RT}$$

Où :

ΔG° : Représente l'énergie libre de Gibbs. (KJ. mol⁻¹)

ΔH° : Représente l'enthalpie standard(KJ. mol⁻¹)

T : La température de la réaction en (K),

ΔS° : Représente l'entropie(kJ.mol⁻¹ K⁻¹).

R : la constante des gaz parfaits (R= 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹),

Q_e : La quantité adsorbée (mg.g⁻¹)

C_e : La concentration à l'équilibre (mg.L⁻¹).

Les graphes $\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont présentés dans les figures 3.10 et 3.11.

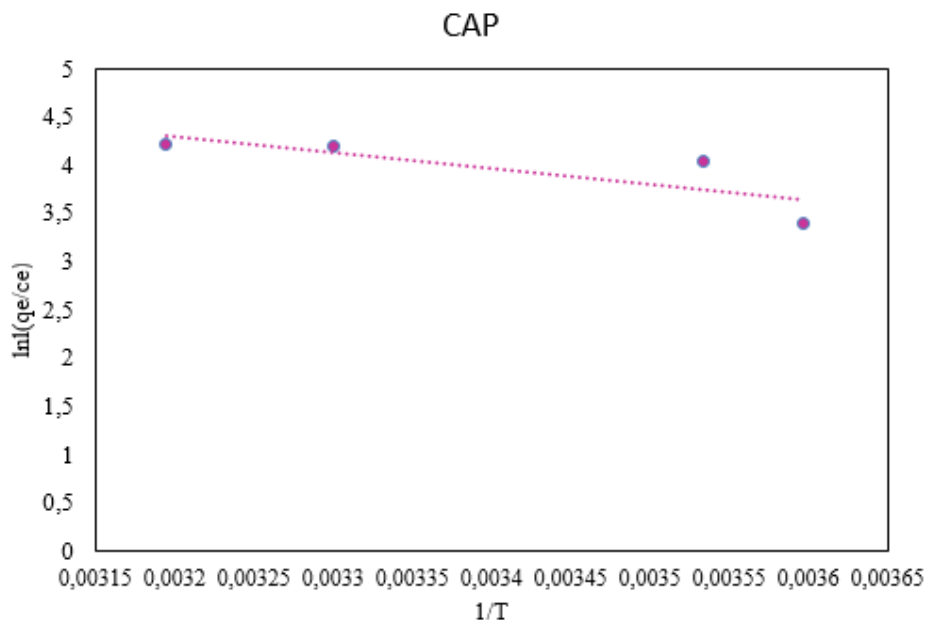


Figure 3.10 : le graphe de $\ln(qe/ce)=f(1/T)$ (pH = 7±0,5; m =0,05 g; V = 50 mL; C₀ = 50 mg/L ; Temps de contact = 30 min).

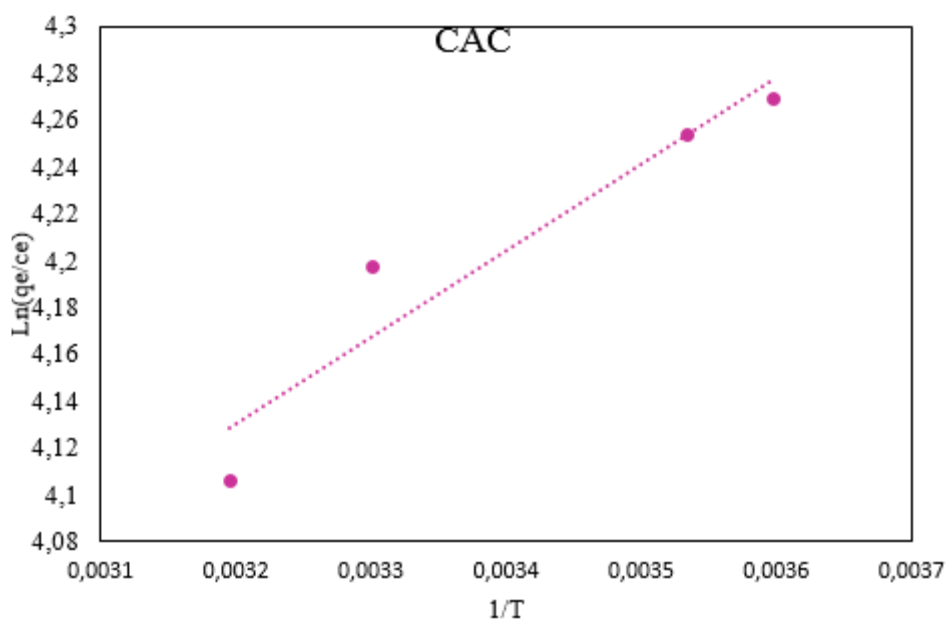


Figure 3.11 :le graphe de $\ln(q_e/c_e)=f(1/T)$ (pH = $7\pm 0,5$; m =0,05 g; V = 50 mL; $C_0 = 50$ mg/L ; Temps de contact = 30 min).

Tableau 3.2 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du VM sur CAC et CAP

| Paramètres thermodynamiques | ΔH° (kJ.mol ⁻¹) | ΔS° (kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹) | ΔG° (kJ.mol ⁻¹) | | | |
|--------------------------------|---|---|--|--------|---------|--------|
| | | | 5°C | 10°C | 30°C | 40°C |
| CAC | -3.07 | 0.024 | -9.74 | -9.86 | -10.34 | -10.52 |
| CAP | 13.53 | 0.078 | -4.154 | -8.544 | -10.104 | -10.88 |

Le tracé de la courbe $\ln(Q_e/C_e)$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer ΔH (pente de la droite) et ΔS (ordonnée à l'origine).

L'enthalpie standard exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface absorbante. Pour le CAC, cette valeur est négative. Ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique. Alors que pour le CAP, ΔH° est positive, Ce qui implique que le processus d'adsorption est endothermique,

L'entropie est une grandeur qui mesure le désordre dans l'interface solide liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant, Les valeurs de ΔS trouvées sont positives pour les deux charbons actifs (CAP et CAC) ce qui traduit une bonne affinité entre le VM et les charbons actifs.

Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG trouvées sont négatives pour les deux charbons actifs ce qui signifie que le processus d'adsorption est spontané et favorable. Par ailleurs, nous remarquons une diminution de la valeur de l'enthalpie libre de $-4.154 \text{ KJ.mole}^{-1}$ à $-10.88 \text{ KJ.mole}^{-1}$ pour le CAP avec l'augmentation de la température.

3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans le but d'étudier le mécanisme d'adsorption, nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux, les modèles utilisés sont le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre.

Tableau 3.4 : Les constantes et les coefficients de corrélations de premier et second ordre pour le charbon actif commercial et le charbon actif préparé à base du luffa

| <i>colorant</i> | <i>Pseudo-ordre1</i> | | | <i>Pseudo-ordre2</i> | | |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------|-------|
| | q_e (mg.g^{-1}) | K_1 (L.mn^{-1}) | R^2 | q_e (mg.g^{-1}) | K_2 (L.mn^{-1}) | R^2 |
| <i>CAC</i> | 0.499 | 0.034 | 0.505 | 50 | 0.133 | 1 |
| <i>CAP</i> | 0.143 | 0.011 | 0.050 | 50 | 0.080 | 1 |

En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que les cinétiques d'adsorption du VM sont décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation égale à 100% pour les deux charbons actifs (CAC et CAP).

Selon les vitesses de réaction K_1 et K_2 , on remarque que l'adsorption sur le charbon actif commercial est plus rapide que le charbon actif préparé.

Ceci implique que le mécanisme d'adsorption du VM sur les deux charbons actifs est de type chimique (chimisorption) où les forces covalentes sont mises en jeu par l'échange des électrons entre l'adsorbant et l'adsorbé.

4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre du VM.

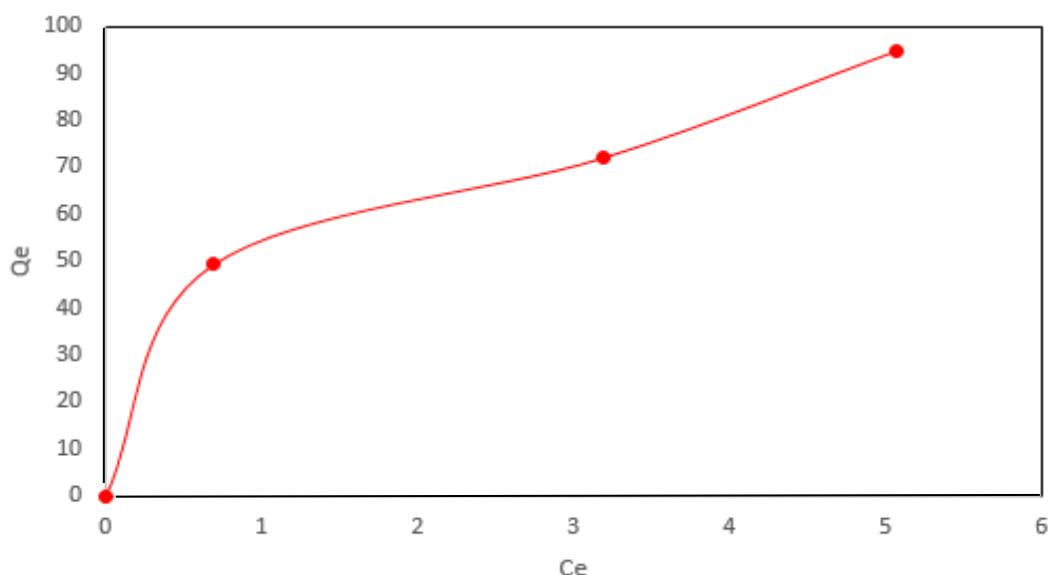


Figure 3.12 : isotherme de l'adsorption CAP (pH = $7 \pm 0,5$; m = 0,05 g; V = 50 mL; $C_0 = 50$ mg/L ; Temps de contact = 30 min).

Nous avons suivi, d'une part l'évolution de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ selon le modèle de Langmuir et d'autre part, l'évolution de $\log Q_e$ en fonction de $\log C_e$ selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures

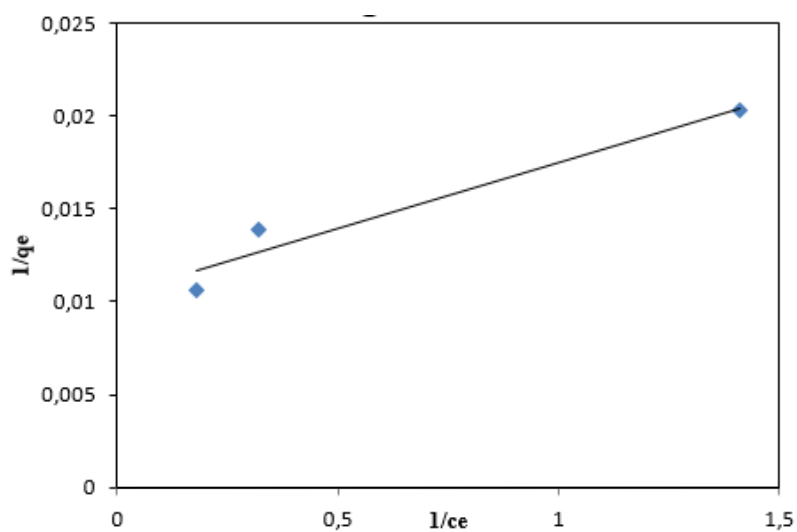


Figure 3.13 : le modèle de Langmuir de CAC

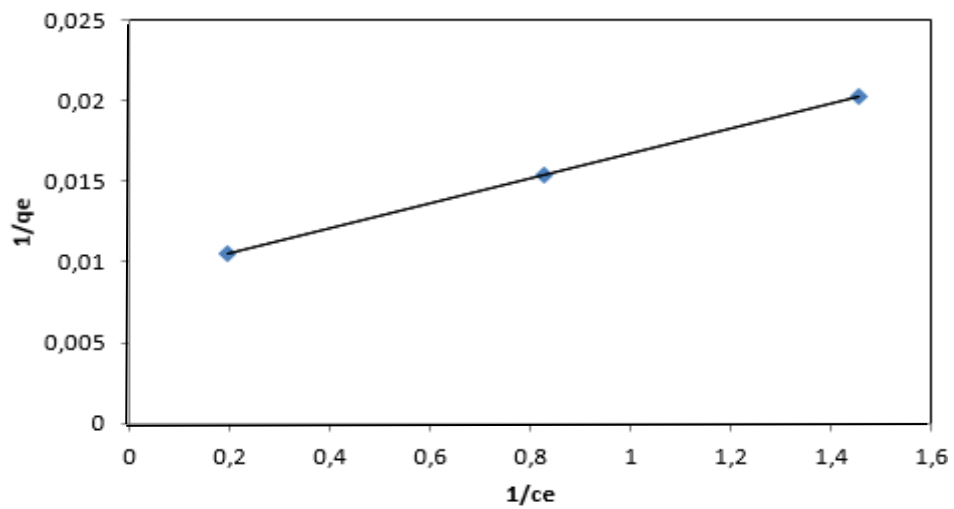


Figure 3.14 : le modèle de Langmuir de CAP

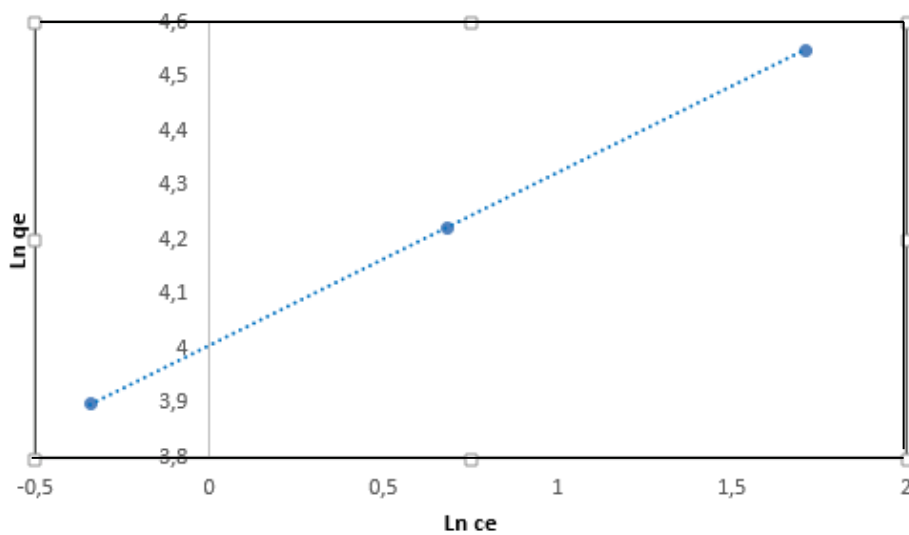


Figure 3.15 : le modèle de Freundlich de CAP

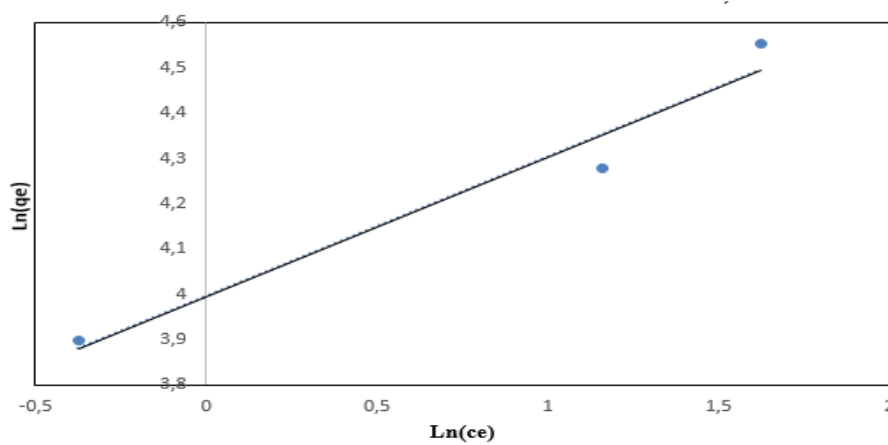


Figure 3.16 : le modèle de Freundlich de CAP

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich calculées par régression linéaire. Les paramètres caractéristiques de chaque modèle étudiés sont regroupés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Paramètres de la représentation linéaire des modèles de Langmuir et Freundlich à 21 °C pour l'adsorption de VM par CA

| <i>Charbons actifs</i> | <i>Langmuir</i> | | | <i>Freundlich</i> | | |
|------------------------|----------------------|----------------|-------|-------------------|-------|-------|
| | q_{\max} (mg/g) | K_L (L/g) | R^2 | K_F | $1/n$ | R^2 |
| <i>CAP</i> | 111,111 | 1,285 | 1 | 54,325 | 3,257 | 0.957 |
| <i>CAC</i> | 100 | 1,428 | 0,943 | 54,926 | 3,164 | 1 |

Selon ces résultats nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du VM par le CAP alors que le modèle de Freundlich est mieux adapté pour l'adsorption du VM par le CAC.

5. Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier IRTF

L'analyse FTIR des CA, avant et après l'adsorption du VM, a été effectuée pour déterminer l'impact de l'adsorption sur la composition de la surface de l'adsorbant. Etant donné, qu'une grande partie du processus d'adsorption est due aux groupes fonctionnels présents à la surface du matériau carboné. Cela, nous permettra d'identifier et de comprendre le processus d'adsorption.

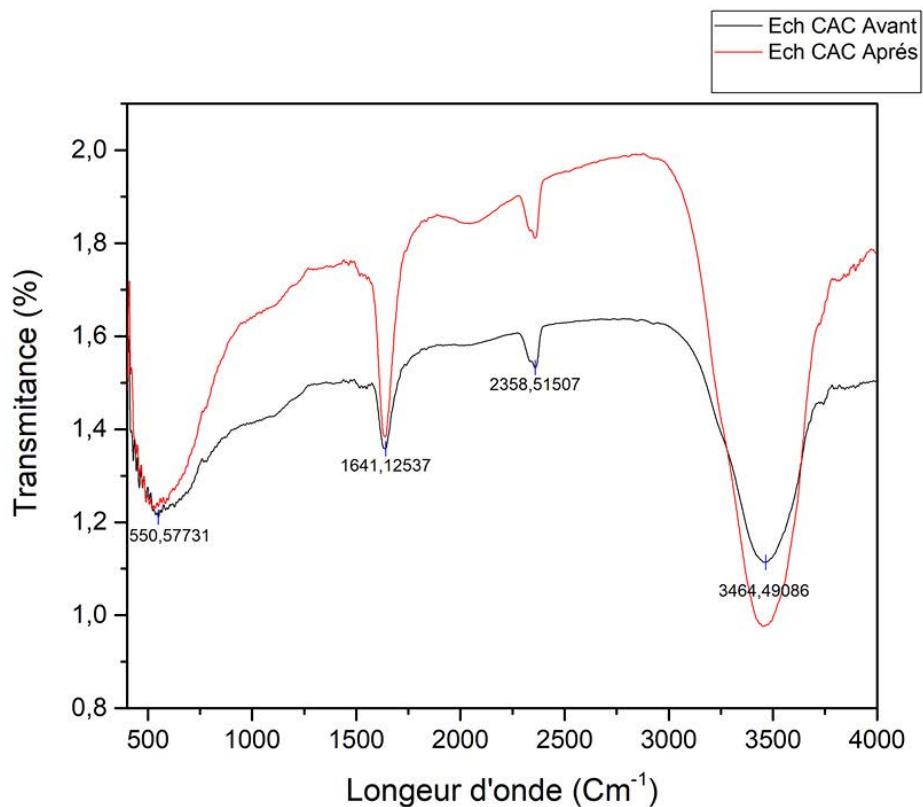


Figure 3.17 : Les spectres FTIR du CAC avant et après adsorption

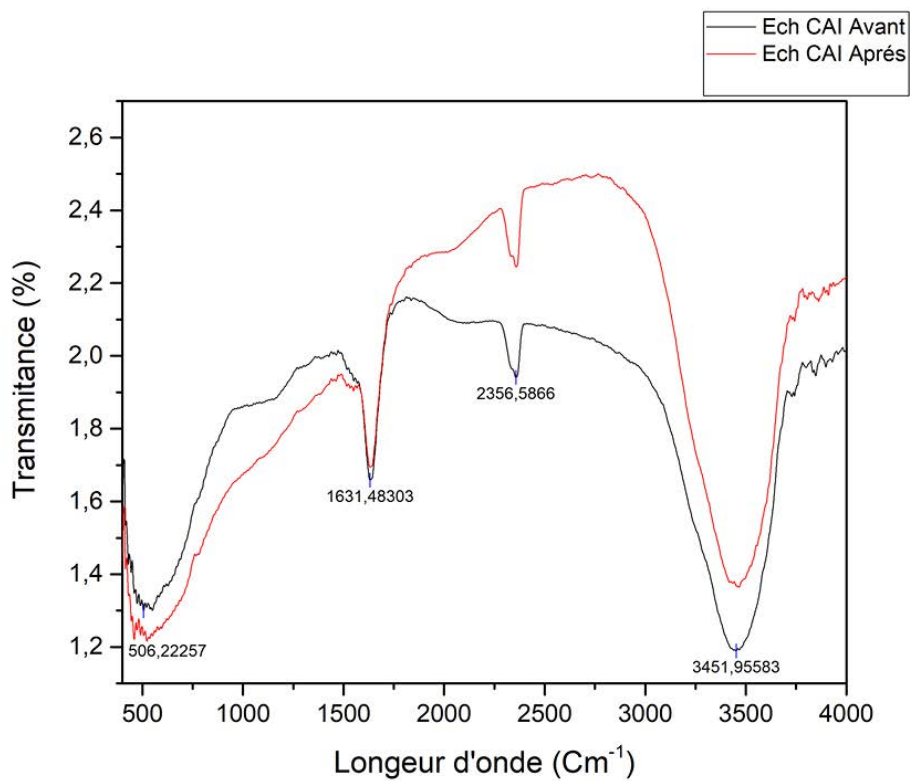


Figure 3.18 : Les spectres FTIR du CAP avant et après adsorption

Les spectres FTIR des CA avant et après l'adsorption sont représentés sur les figures ci-dessous. Ces derniers affichent un certain nombre de bandes d'absorption qui peuvent être attribuées à divers groupes fonctionnels selon leurs nombres d'onde respectifs.

Par l'aperçu général de tous les spectres, il est évident que les bandes d'adsorption des CA avant l'adsorption sont plus intense qu'après l'adsorption du VM. En d'autres termes, les bandes d'adsorption des groupes fonctionnels se sont déplacées vers différents niveaux de fréquence indiquant l'implication possible de ces groupes dans l'adsorption du VM.

CONCLUSION

L'objectif de notre travail est de préparer un matériau avec des propriétés intéressantes à moindre coût pour une applicabilité industrielle. A cet effet, nous avons valorisé la courge de luffa ainsi que les noyaux de dattes en charbon actif. Et afin de démontrer l'efficacité de nos produits, nous avons comparé l'adsorption du Vert Malachite par un charbon actif commercial (CAC) et le charbon actif préparé à partir de la luffa (CAP).

L'influence des paramètres liés aux conditions opératoires tels que le temps de contact, la quantité de l'adsorbant, le pH, la concentration initiale du colorant et la température a été étudiée. L'effet du temps de contact indique que l'équilibre s'établit au bout de 30 minutes.

L'étude cinétique révèle le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique du pseudo-second ordre. D'autre part, le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du VM par le CAP alors que le modèle de Freundlich est mieux adapté pour l'adsorption du VM par le CAC.

Pour les conditions opératoires suivantes : une concentration de 50mg/L ; une température de 21°C ; un rapport de 0.05g d'adsorbant/50mL de la solution ; $\text{pH} \approx 7$, ont permis d'aboutir le meilleur rendement d'adsorption sur le CAC (98,57%) et sur le CAP (98,62%).

Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du VM sur le CAP est un processus spontané endothermique alors que l'adsorption sur le CAC est un processus spontané exothermique.

CAP s'est avéré comme un support qui a une affinité d'adsorption généralement importante vis-à-vis le colorant VM. Peut offrir un matériau d'adsorption à faible coût qui peut éventuellement contribuer au traitement des effluents de textile.

Les différents résultats obtenus sont prometteurs et encourageant pour envisager une étude plus complète dans l'objectif de montrer que l'adsorbant choisi pour cette étude est efficace et pourrait être utilisé comme un agent d'adsorption économique pour les polluants organiques et les effluents industriels.

Enfin, nous suggérons pour la suite de ce travail, d'étudier les points suivants :

- L'étude économique de la fabrication de CA.

- Analyses physico-chimique de surface plus approfondies tels que : la spectroscopie des photons électrons (XPS), la microscopie électronique (MEB) et mesure de la surface spécifique (BET).

- [1] Bamba D., Dongui B., Trokourey A., Robert D., Weber V.; J. Soc. Ouest-Afr. Chim (2008) 025, 45–54
- [2] Lamoree M. H., Swart C. P., van der Horst A., van Hattum B.; J. of Chromatogr. A (2002) 970, 183–190
- [3] Okamura H., Watanabe T., Aoyama I., Hasobe M.;Chemosphere (2002) 46, 945– 951
- [4] El Madani M., Guillard C., Perol N., Chovelon J. M., El Azzaouzi M., Zrineh A., Herrmann J. M., AppliedCatalysisB:Environmental (2006) 65, 70–76
- [5] Guergour,S. 07 décembre 2014, Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton.Thèse de magister, Universite Ferhat Abbas-Setif-1 UFAS (Algérie).
- [6] Liétard, O., 1977. Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse de doctorat, université de Nancy, France.
- [7] Davis, J.A., James, R.O., Leckie. J.O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. J. Colloid and interface Sci., 63 (3), 480-499.
- [8] Ben M'barek, M., Erraioui, L., Srasra, E.,Zargouni, F., 10 January 2002. Application des bentonites du Paléogène du Nord-Est de la Tunisie comme adsorbant : Use of Paleogene Tunisian Bentonite as adsorbent. Proceedings of International Symposium and Workshop on Environmental Pollution Control and Waste Management-7, Tunis (EPCOWM'2002), pp.162-167.
- [9] NavarroGarcia, S., Navarro, M., Camara, M.A., Barba, A., 1999. Cinétique d'adsorption du chlorfenvinphos et du méthidathion sur bentonite et kaolinite. Pathologies végétales: Agronomie, 6, 473- 477, Elsevier/INRA.
- [10] Bouras, O., 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges.

- [11] S.Kacha «Valorisation Des Bentonites Algériennes Application En Traitement Des Eaux Résiduares De L'industrie Textiles » Mémoire De Magistère Institut Des Sciences Exactes ; Université De Bel-Abbes. 1994
- [12] K.Jean-Charles, L'accrochage Des Colorants Sur Les Supports Textiles .3émeedition ,2009.
- [13] E. Z.Guivarch « Traitement Des Polluants Organiques En Milieux Aqueux Par Procédé Electrochimique D'oxydation Avancée "Electro-Fenton" Application A La Minéralisation
- [14] Inrs "Dermatoses Professionnelles Aux Colorants", Document Pour Le Médecin De Travail, 2004.
- [15] P. Servais. La Matière Organique Dans Les Milieux Naturels. Presse De L'école Nationale Des Ponts Et Chaussées, Octobre 1999.
- [16] P. Servais. La Matière Organique Dans Les Milieux Naturels. Presse De L'école Nationale Des Ponts Et Chaussées, Octobre 1999.
- [17] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Exprimental Study On Intergrate Membrane Processes In The Treatment Of Solutions Simulating Textile Effluents, Energy And Exergy Analysis, Desalination, 1990.
- [18] N.Barka ; « L'élimination Des Colorants De Synthèse Par Adsorption Sur Un Phosphate Naturel Et Par Dégradation Photocatalytique Sur TiO₂ Supporté » ; Thèse De Doctorat ; Université Iben Zohr Faculté Des Sciences Agadir ,2008.
- [19] Y.J.M. Montgomery. Consulting engineers. INS. Water traitement principales and designs. Ed. J. Wiley & Sons. New York. 1985. [92] W.J. Jr. Weber. P.M. Mc Ginley. L.E. Katz. Water Res. 25 (1991) 499-528. [93] R. Calvet. M. Terce. J.C. Arvieu. Ann. Agron. 31 (1980) 385-427. [94] M.A. Ferro Garcia. J. Rivera Utrilla. I. Bantista Toled. A.C. Moreno Castilla. Langmuir 14 (1998) 1880-1886. [95] R. Calvet. M. Terce. J.C.Arviu. Ann. Agron. 31 (1980) 33-62.
- [20] W.J. Jr. Weber. P.M. Mc Ginley. L.E. Katz. Water Res. 25 (1991) 499-528.

- [21] R. Calvet. M. Terce. J.C. Arvieu. *Ann. Agron.* 31 (1980) 385-427.
- [22] M.A. Ferro Garcia. J. Rivera Utrilla. I. Bantista Toleda. A.C. Moreno Castilla. *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [23] R. Calvet. M. Terce. J.C. Arvieu. *Ann. Agron.* 31 (1980) 33-62.
- [24] S.U. Khan. *Fundamental aspects of pollution control and environmental science* 5 (1980). Elsevier. New York.
- [25] N. Senesi. Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen. In. Z. Gerstl. Y. Chen. U. Mingelgrin and B. Yaron. Editors. Springer Verlag. Berlin (1989) pp. 37–90.
- [26] Montacer H. *Contribution à l'étude du devenir de la Terbutylazine dans le sol et l'eau* (1999).
- [27] Perrat C., *Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption* (2001).
- [28] Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P., *J. Water Research* (1998).
- [29] Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H. *J. Environmental science and technology* (1979).
- [30] Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A., *J. Water Research* (1997).
- [31] Houas A., Bakir I., Ksibi M., Elaloui E., *J.Chim.Phys.* (1996).
- [32] Slejko E. L. and Dekker M., *Adsorption Technology; A step by step approach to process evaluation and application* (1985).
- [33] J. Omlin, L. Chesaux, *Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2010).

- [34] L. Meljac, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne, (2004).
- [35] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, (2012).
- [36] C. Brasquet, J. Oussy, E. Subrenat, Le cloirec, Adsorption and selectivity of activated carbon fibres application to organics, *Environmental technology*, (1996),17,p1245-1252.
- [37] Bosh.H, the production and characterization of activated carbon of from coonut shell catalized by potassium carbon. (1994). 29 : p. 949-953.
- [38] C.S.A. Diana, et al. Microporous activated carbon prepared from coonut shell using chemical activation with zinc chlorie. *Microporous and Mesoporous Materiels*, 23 March (2007). 100(1-3,).
- [39] M. valix, W.H. Cheung, and G. Mckay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. (August 2004). 56(5) : p. 493-501.
- [40] Mukana.al, Préparation des charbons actifs à partir des sciures de Bagasse de canne A sucre, des bois de Ntola et Lifaki imprégnées dans des solutions de soude caustique. *Rev. Cong.Sci.Nul*, (2000), 16(1) : p. 84-92.
- [41] Z. Merzougui, F. Addoun, Effect of oxidant treatment of date pit activated carbon application to the treatment of waters, *Desalination*. 222 (2008) 394-403.
- [42] F. Banat, S. Al-Asheh, L. Al-Makhadmeh, Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, *Department of Chemical Engineering, Jordan University of Science and Technology. Jordan. Process Biochemistry*. 39 (2003) 193-202.
- [43] S. Satonaka, T. ISOBE, and T. kayama, Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking *Research Bulletins of the college Experiments Forests*. . 2, (2000). 41 : p. 551-560.

- [44] J. Rodriguez, preparation and caractérisation of actived carbon from eucalyptus fraft lignin. carbon, (1993). 31(1) : p. 87-95.
- [45] F.R. Reinoso, and M.M. SABIO, Activated carbons from lignocelulosic materials by chemical and physical activation : an overview. carbon, (1992). 30(7) : p. 1111-1118.
- [46] Malika, G., Modélisation de l'activité photosynthétique de la feuille au couvert : cas d'une jachère post-culturale. Université Toulouse iii- Paul Sabatier U.F.R sciences de la vie et de la terre, 2006.
- [47] M^{me}Bouchenafa Naima, preparation de charbon actif a partir de noyaux de dates; caracterisation et application comme support catalytique au palladium dans la reaction d'hydrogenation du nitrobenzene en phase liquide, Université des Siences Technologique Houari Boumediene, Bab Ezzouar, Septembre 2005.
- [48] Abitogun, A. S.; Ashogbon, A. O., Nutritional Assessment and Chemical Composition of Raw and Defatted *Luffa cylindrica* Seed Flour. *Ethnobotanical Leaflets* . 2010, V.14, 225 - 235.
- [49] Mazali, I. O.; Alves, O. L., Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (*Luffa cylindrica*). *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2005**, 77 (1), 25-31.
- [50] Dairo, F. A. S.; Aye, P. A.; Oluwasola, T. A., Some functional properties of loofah gourd (*Luffa cylindrica* L., M. J. Roem) seed. *Food Agriculture and Environment (JFAE)* **January 2007**, 5 (1), 97 - 101.
- [51] Laidani, Y.; Hanini, S.; Henini, G. In "Valorisation de la *Luffa Cylindrica* pour les traitements des eaux chargées en cuivre. Etude de la possibilité de sa régénération par desorption chimique" . , Vème Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, Tunisie, Tunisie, Novembre, 2010 pp 1 - 8.

[52] Jiang, P.-L.; Chien, M.-Y.; Sheu, M.-T.; Huang, Y.-Y.; Chen, M.-H.; Su, C.-H.; Liu, D.-Z., Dried Fruit of the LuffaSponge as a Source of Chitin for Applications as Skin Substitutes. Hindawi Publishing Corporation BioMed Research International April 2014, 1 - 9.

[53] Jack Arnott; , Luffa sponge gourd. The University of Georgia and Ft. Valley State University, the U.S. Department of Agriculture and counties of the state cooperating

[54] Luffa Aegyptiaca- Luffa, Eponge végétale. société des Gens de Lettres-jardin l'encyclopédie 2003.

[55] Partap, S.; Kumar, A.; Sharma, N. K.; Jha, K. K., Luffa Cyindrica: An important medicinal plant. Journal of Natural Product and Plant Resource 2012, V.2 (1), 127 - 134

[56] Cleber, A. L.; Aryane, A. M.; Gonçalves, C. A. J.; Strey, L., Adsorption of cadmium in vegetable sponge (Luffa cylindrica). Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Scien 29 May 2014, 212 - 223.

[57] Laidani, Y.; Hanini, S.; Henini, G., Study Contribution of the Phenol Adsorption Dynamics of the System Fiber Luffa Cylindrical. Energy Procedia 2012, 18 (0), 384-394.

[58] Abdelwahab, O.; Amin, N. K., Adsorption of phenol from aqueous solutions by Luffa cylindrica fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. The Egyptian Journal of Aquatic Research 2013, 39 (4), 215-223.

[59] Demir, H.; Top, A.; Balköse, D.; Ülkü, S., Dye adsorption behavior of Luffa cylindrica fibers. Journal of Hazardous Materials 2008, 153 (1–2), 389-394

[60] I. Elena Fernandez, Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences ; Univ de Granada ; Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, (2002), p3.

[61] B.S. Girgi ; A.A.M. El Hendawy, Proc. 1st Arab. Conf. Appl. Chem., Cairo, Nov.(1997) 341

[62] Kılıc, M., Kırbıyık, C., Çepelioğullar, Ö., &Pütün, A. E. (2013). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis. Applied

Surface Science, 283, 856-862.

[63] Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., J. Water. Research. (1991).

[64] Dipa G., Krishna G. B., J. Applied Clay Science (2002).

[65] Demirbas A., Sari A., Isildak O., J. hazardous Materials B (2006).

[66] Giles C.H., MC Evant M., Nakhawas S.W. and Smith D. J (1960).

[67] Bouchemal, z. et al. Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs a base de noyaux de datte n. j.soc.alger.chim., 2011, 21(1), 1-14.

Annexes (A)



A.1. Mortier en céramique



A.2. UV/visible



A.3. Tamiseuse



A.4. Etuve

Annexe (B)

B.1. Tableau récapitulatif de la courbe d'étalonnage du Vert Malachite

| C (mg/l) | Abs |
|----------|-------|
| 0 | 0 |
| 3 | 0,4 |
| 4 | 0,574 |
| 5 | 0,763 |
| 6 | 0,97 |
| 7 | 1,085 |
| 8 | 1,341 |
| 10 | 1,498 |
| 15 | 2,27 |
| 20 | 2,914 |
| 25 | 3,01 |

Abs=f(C)

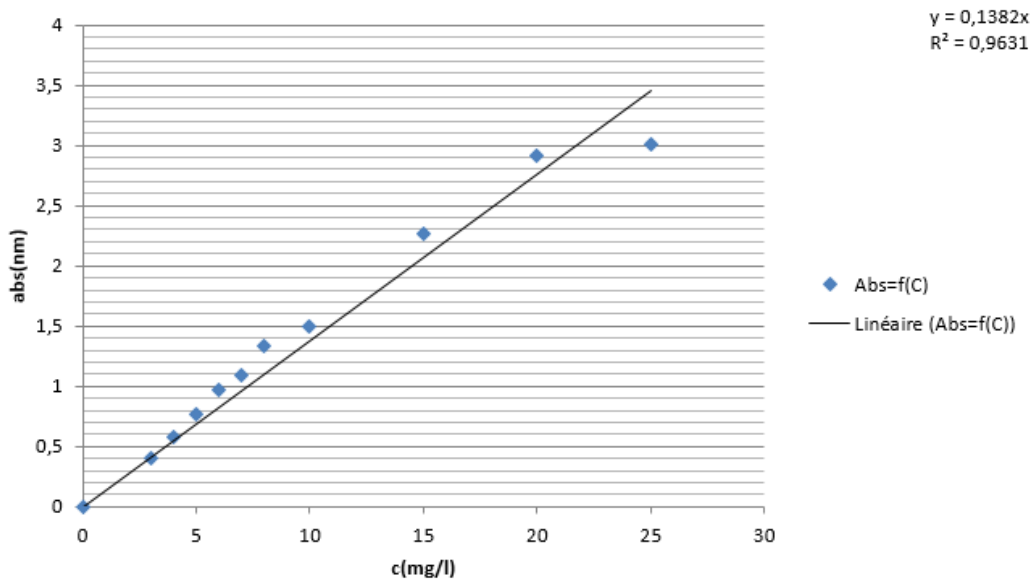


Figure B.1 : Courbe d'étalonnage de VM à 21°C°

Annexe (C)

C.1. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite sur CAL($v=150$ tours/min) pH=4

| T | 25 mg/l | | 50 mg/l | | 100mg/l | |
|-----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | C(mg/l) | Q (mg/g) | C (mg/l) | Q mg/g | C mg/l | Q mg/g |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0,71875 | 24,28125 | 6,6015625 | 43,3984375 | 10,65625 | 89,34375 |
| 10 | 3,6875 | 21,3125 | 5,8671875 | 44,1328125 | 18,8203125 | 81,1796875 |
| 15 | -0,6171875 | 25,6171875 | 4,515625 | 45,484375 | 21,0234375 | 78,9765625 |
| 20 | 3,625 | 21,375 | 1,3515625 | 48,6484375 | 19,125 | 80,875 |
| 30 | -0,3046875 | 25,3046875 | 0,5390625 | 49,4609375 | 11,09375 | 88,90625 |
| 45 | -0,953125 | 25,953125 | 0,4453125 | 49,5546875 | 14,5078125 | 85,4921875 |
| 60 | -0,5 | 25,5 | 1,1015625 | 48,8984375 | 11,4453125 | 88,5546875 |
| 90 | -0,609375 | 25,609375 | 1,7421875 | 48,2578125 | 8,90625 | 91,09375 |
| 120 | -0,8046875 | 25,8046875 | -0,4453125 | 50,4453125 | 3,1484375 | 96,8515625 |

**C.1. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite
sur CAC($v=150$ tours/min) pH=4**

| T | 25 mg/l | | 50mg/l | | 100mg/l | |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | C | Q | C (50) | Q (50) | C (100) | Q (100) |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 5,109375 | 19,890625 | 14,6796875 | 35,3203125 | 23,375 | 76,625 |
| 10 | 3,859375 | 21,140625 | 13,7265625 | 36,2734375 | 21,3203125 | 78,6796875 |
| 15 | -0,640625 | 25,640625 | 13,125 | 36,875 | 8,921875 | 91,078125 |
| 20 | 5,2265625 | 19,7734375 | 16,109375 | 33,890625 | 22,8515625 | 77,1484375 |
| 30 | 3,359375 | 21,640625 | 9,9765625 | 40,0234375 | 20,265625 | 79,734375 |
| 45 | -0,8203125 | 25,8203125 | 14,3828125 | 35,6171875 | 22,8515625 | 77,1484375 |
| 60 | -0,140625 | 25,140625 | 19,65625 | 30,34375 | 22,8515625 | 77,1484375 |
| 90 | -0,8515625 | 25,8515625 | 14,1875 | 35,8125 | 23,375 | 76,625 |
| 120 | -1,03125 | 26,03125 | 8,1875 | 41,8125 | 23,375 | 76,625 |

C.3. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite sur CAC($v=150$ tours/min)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 180 | 240 | 300 | 360 | 420 |
| Qt(mg/g) | 0 | 44.34 | 48.18 | 46.84 | 46.47 | 46.21 | 48.08 | 48.90 | 47.47 | 49.05 | 48.73 | 49.22 | 48.5 | 48.89 | 49.15 |

C.2. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite sur CAP($v=150$ tours/min)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 180 | 240 | 300 | 360 | 420 |
| Qt(mg/g) | 0 | 44.99 | 48.96 | 48.34 | 43.73 | 49.15 | 48.44 | 45.92 | 49.55 | 49.61 | 49.46 | 49.39 | 49.47 | 48.89 | 49.15 |

**C.3. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite
sur CAC ($v=225$ tours/min)**

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|---|-----------|-----------|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 180 | 240 | 300 | 360 |
| Qt(mg/ g) | 0 | 47. 95 | 48. 76 | 49 | 49.1 7 | 49.2 0 | 49.2 8 | 48.6 8 | 49.3 1 | 49.1 9 | 49.3 1 | 49.3 1 | 49.4 6 | 49.39 |

**C.4. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite
sur CAP ($v=225$ tours/min)**

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 180 | 240 | 300 | 360 |
| Qt(mg /g) | 0 | 48. 78 | 48. 36 | 48. 81 | 48. 50 | 48. 84 | 48. 72 | 48. 78 | 48. 92 | 48. 92 | 49. 13 | 49. 18 | 48. 89 | 49.0 94 |

Annexe (D)

D.1. Tableau récapitulatif de l'effet de pH sur l'adsorption du Vert Malachite sur CAC

| | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH | 2 | 4 | 6 | 7.5 | 9 |
| Qt(mg/g) | 43.17 | 48.91 | 48.93 | 48.72 | 49.14 |

D.2. Tableau récapitulatif de l'effet de pH sur l'adsorption du Vert Malachite sur CAP

| | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH | 2 | 4 | 6 | 7 | 9 |
| Qt(mg/g) | 43.17 | 48.91 | 48.93 | 48.72 | 49.14 |

D.3. Tableau récapitulatif de l'effet Du la masse sur l'adsorption du Vert Malachite sur CAC

| | | | | | |
|-----------------|---|-------|-------|-------|-------|
| m (mg) | 0 | 0.025 | 0.05 | 0.07 | 0.1 |
| Qt(mg/g) | 0 | 41 | 47.43 | 49.24 | 49.30 |

D.4. Tableau récapitulatif de l'effet Du la masse sur l'adsorption du Vert Malachite sur CAP

| | | | | | |
|-----------------|---|-------|-------|-------|-------|
| m (mg) | 0 | 0.025 | 0.05 | 0.07 | 0.1 |
| Qt(mg/g) | 0 | 47.53 | 48.72 | 48.94 | 49.10 |

D.5. Tableau récapitulatif de l'effet de la concentration sur l'adsorption du Vert Malachite sur CAC

| | | | |
|-----------------|-------|------|-------|
| C (mg/l) | 25 | 50 | 100 |
| Qt(mg/g) | 24.26 | 49.2 | 94.46 |

D.6. Tableau récapitulatif de l'effet de la concentration sur l'adsorption du Vert Malachite sur CAP

| | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|
| C (mg/l) | 25 | 50 | 100 |
| Qt(mg/g) | 24.21 | 49.31 | 94.91 |

D.6. Tableau récapitulatif de l'effet de la température sur l'adsorption du Vert Malachite sur CAC

| | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| T (C°) | 5 | 15 | 30 | 40 |
| Qt(mg/g) | 49.30 | 49.29 | 49.25 | 49.18 |

D.7. Tableau récapitulatif de l'effet de la température sur l'adsorption du Vert Malachite sur CAP

| | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| T (C°) | 5 | 15 | 30 | 40 |
| Qt(mg/g) | 48.36 | 49.12 | 49.25 | 49.26 |

