

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

HAMACHI Dounia
SAKHRAOUI Meriem

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : génie chimique

**Etude théorique d'élimination des colorants par adsorption sur
charbon actif**

Soutenu le 25 /10 / 2021

Devant le jury :

ZAABAR	A	Prof	UMBB	Examinatrice
HAMIDOUCHE	Sabiha	MCB	IT-UAMOB	Examinatrice
HAMZAOUI	Sara	MCB	IT-UAMOB	Encadrant

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

*Nous remercions d'abord notre dieu le tout puissant de nous
avoir donné assez de courage et de persévérance pour
réaliser ce travail.*

A notre maître et promotrice,

*Nous tenons à adresser nos remerciements à **Madame le
Docteur HAMZAOU***

*Pour avoir bien voulu diriger ce travail, nous tenons à lui
remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses
encouragements.*

On remercie les membres de jury

*Pour avoir accepté de jurer notre soutenance et pour tout le
savoir qu'elle nous a transmis.*

*Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont contribué
de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire et qu'elle
trouve ici l'expression de nos profondes gratitude.*

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients du charbon en poudre	5
Tableau I.2 : Critères distincts entre adsorption physique et chimique	16
Tableau II.1 : Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorant	33
Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène	44
Tableau IV.1: Caractérisation des charbons activés.....	45
Tableau IV.2 : Résultats d'analyses des charbons activés par la méthode de BET	47
Tableau VI.3 : Les résultats d'adsorption de BM avec CAND et CANO	57

Liste des figures

Figure I.1 : Les formes de charbon actif.....	4
Figure I.2 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b).....	6
Figure I.3 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif.....	6
Figure I.4 : Représentation schématique de la surface interne et externe du charbon actif...9	
Figure I.5 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbant sur la surface d'un adsorbant	15
Figure I.6 : Classification des isothermes selon Brunauer et al	17
Figure II.1 : Structure de colorant azoïque	24
Figure II.2 : Structure de colorant anthraquinoniques	25
Figure II.3 : Structure de colorant xanthènes.....	25
Figure II.4 : Structure de colorant indigoïdes.....	25
Figure II.5 : Structure de colorant phtalocyanines.....	26
Figure III.1 : Protocoles d'activation des noyaux des olives.....	36
Figure III.2 : Protocole expérimentale de la préparation de charbon à partir de noyaux de dattes	38
Figure III.3 : Structures chimiques de bleu de méthylène	43
Figure VI.1 : Effet de la dose du CAND sur l'adsorption du BM (C_0 : 100 mg L ⁻¹ ; pH : 7,5 ; T : 25 °C ; t : 60 min)	49
Figure IV.2 : Effet de la dose du CANO sur l'adsorption du BM (C_0 : 100 mg L ⁻¹ ; pH : 7,5 ; T : 25 °C ; t : 60 min)	50
Figure IV.3 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par le CAND (C_0 : 100 mg L ⁻¹ ; m : 1 g ; pH : 7,5 ; T : 25 °C)	51
Figure VI.4 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par CANO (m=50mg, V=50ml, pH=6, C=110mg/l et vit=250tr/min)	52

FigureVI.5 : Effet de la température sur l'adsorption du BM (C_0 : 100 mg L ⁻¹ ; m : 1g ; pH : 7,5 ; t : 60 min).....	53
FigureVI.6 : effet de la température sur l'adsorption du BM par CANO. (pHBM= 6, CBM= 90mg/l, m=50mg, V=50ml et Vit=250tr/min)	54
Figure VI.7 : Tracé thermodynamique du ln Kc en fonction de 1/T	55
FigureVI.8 : Tracé thermodynamique du log (q_e/c_e) en fonction de 1/T	56

Liste des abréviations

CA : Charbon actif.

BM : Blue de méthylène.

CAND : charbon actif à base de noyaux de dattes.

CANO : charbon actif à base de noyaux d'olives.

Qe : Quantité adsorbée à l'équilibre.

Qm : Quantité maximale adsorbé.

pzc : Point de charge zéro.

SBET : Aire spécifique déterminée par la méthode BET.

Sommaire

Liste des tableaux

Listes des figures

Introduction générale... 1

Chapitre I : Généralités sur le charbon actif et l'adsorption

I.	Introduction	3
II.	Définition.....	3
III.	Historique.....	3
IV.	Les formes de charbon actif	4
IV.1	. Charbon actif en poudre (CAP).....	4
IV.2	. Charbon actif en granulé (CAG)	5
IV.3	.Tissu de carbone activé	5
V.	Propriétés physico-chimiques et caractérisation.....	6
V.1	.Texture du charbon actif	6
V.2	. La surface spécifique du charbon actif.....	7
VI.	. Procédés de fabrication	9
VI.1	. Choix du matériau d'origine	9
VI.2	. La pyrolyse	10
VI.3	. L'activation	11
VI.3.1	. L'activation physique.....	11
VI.3.2	. L'activation chimique	12
VI.4	. Traitements supplémentaires	12
VII.	Utilisation de charbon actif	12
VII.1	. Filtration	13
VII.2	. Industrie.....	13
VII.3	. Alimentation.....	13
VII.3.1	. Raffinage de la canne à sucre.....	13
VII.3.2	. Produits alimentaires biochimiques	14
VII.3.3	. Aromatisants	14
VII.3.4	. Huiles végétales et huiles de poissons	14
VII.3.5	. Décaféination du café ou du thé.....	14
VII.4	. Adsorption sur le carbone active	15
VII.4.1	. Définition de l'adsorption	15
VII.4.2	. Types d'adsorption.....	15

VII.4.3	. Isothermes d'adsorption.....	17
VII.4.4	. Modèle d'isotherme d'adsorption	18
VIII.	Conclusion	21

Chapitre II : Généralités sur les colorants et les Procédés de traitements des eaux colorées

I.	Introduction	22
II.	Définition.....	22
III.	Les propriétés des colorants	23
III.1	. Chromophores	23
III.2	. Auxochromes	23
IV.	Types de colorants	23
IV.1	. Les colorants naturels	23
IV.2	. Colorants synthétiques	23
V.	Classification des colorants	24
V.1	. Classification selon la constitution chimique.....	24
V.1.1	. Les colorants azoïques	24
V.1.2	. Les colorants anthraquinoniques.....	25
V.1.3	. Les colorants xanthènes	25
V.1.4	. Les colorants indigoïdes.....	25
V.1.5	. Les colorants phtalocyanines	26
V.2	. Classification tinctoriale.....	26
V.2.1	. Les colorants acides ou anioniques	26
V.2.2	. Colorants basiques ou cationiques	27
V.2.3	. Les colorants directs.....	27
V.2.4	. Les colorants dispersés.....	27
V.2.5	. Les colorants à mordants.....	27
V.2.6	. Les colorants de cuve	27
V.2.7	. Les colorants réactifs	28
V.2.8	. Les colorants développés ou azoïques insolubles	28
V.2.9	. Colorants triphénylméthane	28
VI.	. Les colorants et leurs impacts environnementaux	28
VI.1	. Les dangers évidents	29
VI.1.1	. Eutrophisation	29

VI.1.2	. Sous-oxygénation.....	29
VI.1.3	. La couleur, la turbidité, l'odeur	29
VI.2	. Dangers à long terme.....	29
VI.2.1	. Persistance.....	29
VI.2.2	. Bioaccumulation	29
VI.2.3	. Cancer	30
VI.2.4	. Sous-produits de chloration	30
VII.	Procédés de traitements des eaux colorées	30
VII.1	. Procédés physiques	30
VII.1.1	. Adsorption.....	30
VII.1.2	. Filtration sur membrane	31
VII.1.3	. Méthode physicochimique	31
VII.2	. Méthodes chimiques.....	31
VII.2.1	. Ozonation.....	32
VII.3	. Traitement biologique	34
VIII.	Conclusion	34

Chapitre III : synthèse et caractérisation des différents charbons actif

I.	Introduction	35
II.	Origine des matériaux bruts.....	35
III.	Préparation de charbon actif	35
III.1	. Préparation de charbon actif à partir des noyaux d'olives	35
III.1.1	. Purification.....	35
III.1.2	. Activation avec l'acide phosphorique.....	35
III.1.3	. Carbonisation	36
III.2	. Préparation de charbon actif à partir des noyaux des dattes.....	37
III.3	. Analyses physico-chimiques des charbons activés	39
III.3.1	. La teneur en humidité	39
III.3.2	. Le taux de cendre	39
III.3.3	. Indice d'iode	40
III.3.4	. pH du point de charge zéro	40
III.3.5	. Méthode	41
III.4	. Propriétés texturale.....	41

III.4.1	. Application de la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller).....	41
III.4.2	. Volume poreux total (règle de Gurvitch).....	43
IV.	Adsorption de colorant bleu de méthylène sur le charbon actif.....	43
IV.1	. Caractéristiques de colorant Bleu de méthylène	43
IV.2	. Préparation des solutions de colorants BM	44
V.	Conclusion.....	44

Chapitre IV : Résultats d'adsorption de colorants sur les charbons actifs

I.	Introduction	45
II.	Caractérisation des charbons actifs.....	45
II.1	. Paramètres physico-chimiques	45
II.2	. Propriétés texturales	46
III.	Etude des résultats d'élimination des colorants	48
III.1	. Effet de la dose du biosorbant	48
III.1.1	. Charbon actif à partir de noyaux de datte CAND	48
III.1.2	. Charbon actif à partir de noyaux d'olive CANO	49
III.2	. Effet du temps de contact	51
III.2.1	. Charbon actif à partir de noyaux de datte CAND	51
III.2.2	. Charbon actif à partir de noyaux d'olive CANO	51
III.3	. Effet de la température	53
III.3.1	. Charbon actif à partir de noyaux de datte CAND	53
III.3.2	. Charbon actif à partir de noyaux d'olive CANO	53
III.4	. Les paramètres thermodynamiques	54
III.4.1	. Charbon actif à partir de noyaux de datte CAND	55
III.4.2	. Charbon actif à partir de noyaux de datte CANO	56
III.5	. Comparaison entre les résultats d'adsorption de BM.....	57
IV.	Conclusion	57
	conclusion générale.....	58
	références bibliographiques	

*Introduction
générale.*

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1].

L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption ainsi que le charbon actif.

Malheureusement, elles sont d'un cout élevé ce qui a encouragé la recherche d'autre méthodes concurrentes et beaucoup moins chères. Dans ce contexte, l'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, utilisant des matériaux issus des déchets naturels d'origine biologique qui sont souvent peu ou mal valorisés et c'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche [2].

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement.

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

Notre mémoire est constituée de travaux de recherche bibliographique est pour objet d'étudier l'efficacité de deux charbon actif le premier préparé à base des noyaux de dattes et le deuxième préparé à base des noyaux d'olives pour l'adsorption de colorant bleu de méthylène présent dans l'eau, ou on a présenté des généralités sur les charbons actifs telle que les caractérisation physico-chimiques, caractérisation texturale et mode de préparation ainsi on a essayé de montrer l'effet négatif des colorant et les eaux colorée sur l'environnement et la santé humaine et les différents méthodes de traitement de ces eaux contaminées après on a expliquer comme on peut résoudre le problème des eaux coloré avec l'adsorption sur des charbons actifs issus de résidus agricole.

Ce mémoire est composé de deux parties :

La première est une synthèse bibliographique qui se décompose en deux chapitres :

- Le premier chapitre comporte des notions générales sur les charbons actifs et l'adsorption.
- Le deuxième chapitre présente des généralités sur les eaux de textiles et les colorants et les procédés de traitement des eaux colorées.

La deuxième partie consiste en une partie comparaison est subdivisée en deux chapitres :

- Le troisième chapitre consacré sur la synthèse et caractérisation des différents charbons actif.
- Le dernier chapitre présente Résultats et la comparaison d'adsorption de colorants sur les deux charbons actifs.

Enfin une conclusion synthétisant les principaux résultats obtenus à l'issue de cette étude où des perspectives seront suggérées.

Chapitre I :
Généralités
sur le
charbon actif
et l'adsorption.

I. Introduction

Ces derniers temps, l'utilisation du charbon actif est très fréquente à cause de ces multiples avantages dans les différents domaines surtout dans le domaine de traitement des eaux et l'environnement ; des nombreuses rénovations ont été obtenus au niveau de la fabrication et la régénération du charbon actif ce qui lui rendre un matériau très demander et utiliser dans plusieurs secteurs.

Des différents procédés ont été adopté pour l'utilisation du charbon actif soit comme adsorbant ou bien comme une base dans des produit pharmaceutique, cosmétique, industriels; dans ce contexte dans au cours de notre premier chapitre nous rappellerons quelques généralités sur le charbon actif et le procédé d'adsorption ; nous allons parler également sur les multiples types d'adsorption ensuite on va présenter les différents modèles d'adsorption et par la fin on va citer les applications de charbon actif dans le domaine de l'adsorption.

II. Définition

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [3].

Le carbone activé est l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées. Ce matériau est obtenu à partir de différentes ressources riches en carbone, comme le bois, la noix de coco, la houille, le lignite ou encore la tourbe. Sa chimie de surface et ses remarquables propriétés d'adsorption lui permet de trouver des applications dans différents domaines tel que la décoloration et la purification des liquides, la récupération des solvants, l'adsorption des polluants ou encore la séparation des gaz [4].

III. Historique

L'adsorption sur des charbons poreux a été décrite pour la première fois en 1550 avant J.C. sur papyrus égyptien puis plus tard par Hippocrate, principalement à des fins médicales. Mais ce n'est que plus tard que l'on voit apparaître les précurseurs des matériaux carbonés

adsorbants. Ainsi, au 18ème siècle, ces derniers obtenus à partir de bois et d'os sont utilisés pour purifier des liquides par filtration ou sédimentation [5].

Au début du 19ème siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre. Cependant, la calcination des os produit principalement du phosphate de calcium et un petit pourcentage de carbone, ce qui limita son utilisation au raffinage du sucre. Mais le terme « adsorption » a pour la première fois été utilisé en 1881 par Kayser pour décrire la capacité des cendres de bois à capter des vapeurs d'ammoniac [5].

Au début du 20ème siècle les méthodes de fabrication s'améliorent et certains procédés sont mis au point pour augmenter les performances de ces matériaux. Cette révolution ayant comme point de départ les travaux d'Ostreijko, qui a découvert les deux méthodes de base de la production de charbon actif à savoir l'activation chimique et l'activation physique [6].

IV. Les formes de charbon actif

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes : en poudre ou en granulé.



Figure I.1 : Les formes de charbon actif.

IV.1 . Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le

CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau

Le tableau suivant résume quelques avantages et inconvénients du charbon en poudre.

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients du charbon en poudre [7].

Avantages	Inconvénients
Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé.	Le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg.L-1.

IV.2 . Charbon actif en granulé (CAG)

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG , les pesticides et les composés savoureux sont les principaux micropolluants organiques. L'élimination de la matière organique sous forme de carbone organique dissous biodégradable fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bioélimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon, cette colonisation du filtre demande 1 à 2 mois [8].

IV.3 .Tissu de carbone activé

Les tissus de carbone activé sont préparés à partir de tissus synthétiques ou fabriqués à partir de fibres végétales (par exemple à partir de rayonne tissée), carbonisés à haute température puis activés [9]. Depuis quelques années, l'intérêt pour ces matériaux est croissant car ils présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre. Ils possèdent des structures microporeuses très développées,

une surface spécifique très élevée pouvant atteindre $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et sont facilement manipulables [10].

V. Propriétés physico-chimiques et caractérisation

La structure du charbon actif est assez voisine de celle du graphite. Le cristal de graphite est formé de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers, similaires aux cycles aromatiques [11].

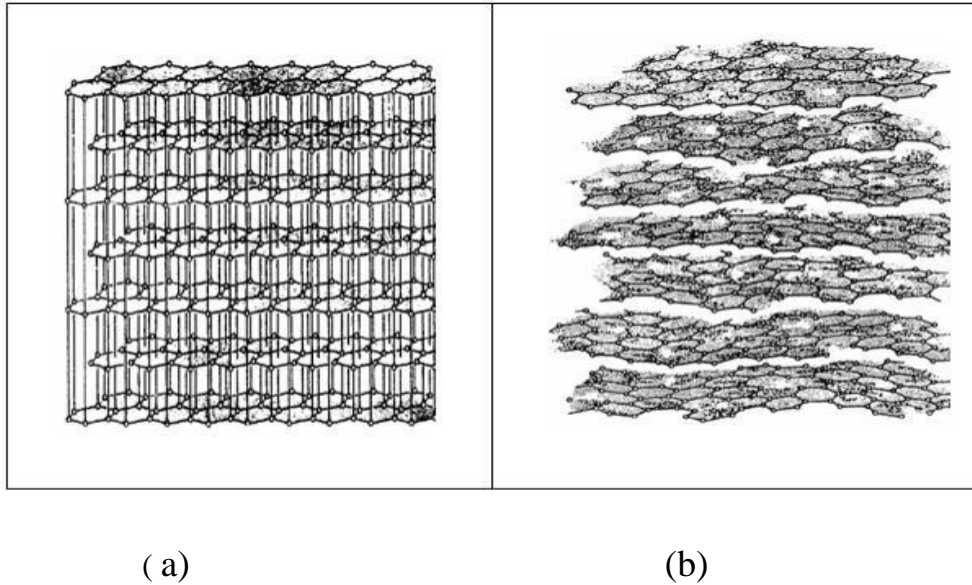


Figure I.2 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [12].

Les analyses de diffraction aux rayons X ont permis de montrer qu'un charbon actif est constitué par un agencement désordonné de microcristaux de taille variable (5 à 150 \AA) et possédant 24 structure graphitique. Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de $3,6 \text{ \AA}$. La présence d'autres éléments (oxygène, hydrogène, métaux...) conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [13].

V.1 . Texture du charbon actif

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Les pores sont généralement classés suivant leur taille en trois catégories, macropores, mésopores (ou pores de transition) et micropores [14].

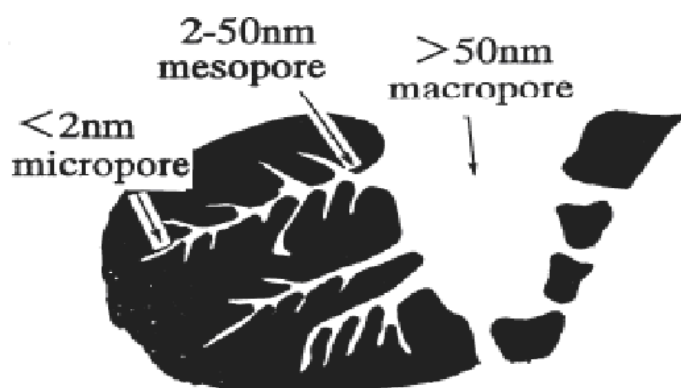


Figure I.3 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif.

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores. Il s'agit des :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m².g⁻¹) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m².g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.
- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif. [15].

V.2 . La surface spécifique du charbon actif

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse (en m².g⁻¹). Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité

d'adsorption monocouche « q_m » de l'adsorbant pour un adsorbat donné de surface connue et acceptable [16].

La surface spécifique appelée également aire massique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes ou aux molécules d'adsorbat. La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation des charbons actifs. Elle peut être déterminée expérimentalement par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller). Ces auteurs ont montré qu'il existait une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz et celle du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{p}{(p - p_0)V} = \frac{c-1}{V_m c} \times P/P_0 + \frac{1}{V_m c}$$

Avec :

- C la constante B.E.T. qui traduit l'énergie d'adsorption de la première couche sur le solide,
- V le volume adsorbé,
- V_m le volume de la monocouche.

Une fois le volume à la monocouche déterminé par la méthode B.E.T., la surface spécifique (S_{BET} en $m^2 \cdot g^{-1}$) peut être calculé selon la formule suivante [47] :

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N \times \sigma}{V_M \times m}$$

Où :

- V_m : est le volume à la monocouche (cm^3),
- N : le nombre d'Avogadro,

σ : la surface occupée par une molécule d'adsorbat (m^2),

V_M : le volume molaire du gaz adsorbé ($22400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$),

m : la masse de l'échantillon analysée (g) [17].

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 (m²/g) environ [18].

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe [18].

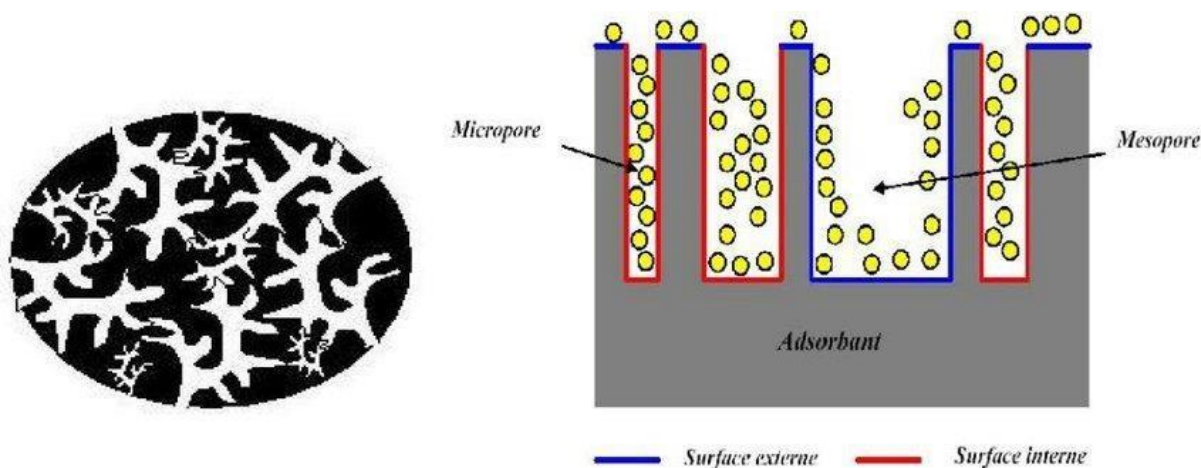


Figure I.4 : Représentation schématique de la surface interne et externe du charbon actif

VI. Procédés de fabrication

VI.1. Choix du matériau d'origine

Tout matériau peu coûteux contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage de matière inorganique peut servir à fabriquer des charbons actifs (CA). Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, ou tourbe, mais aussi de sources plus inattendues comme les tiges de raisins ou la peau de litchi. Ils peuvent être aussi issus de la valorisation de déchets de l'industrie du pétrole, de résidus de la fabrication du café ou de la pyrolyse de boues activées, en s'inscrivant dans une démarche de développement durable [19].

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes. La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie ; fraction en poudre et fraction en

granulés ; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif [20].

VI.2 . La pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées entre 400 et 1000°C, sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux).

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité primaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. Cette étape sert à éliminer, par pyrolyse, les espèces autres que le carbone, notamment l'hydrogène, l'oxygène, des traces de sulfure ou d'azote sous forme de produit volatil [21].

Le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employée comme adsorbant sans une activation supplémentaire. Les atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces derniers donnent naissance à une porosité primaire de produit carbonisé [21].

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysât sont :

- La vitesse du chauffage du four ;
- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de résidence dans le four (le temps de séjour) ;
- La nature du matériau du départ ;
- La taille des particules ;
- La décomposition thermique des composants chimiques ;
- Le traitement préalable réalisé dans les matériaux originaux.

Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement reste constant [21].

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{finale}}} \times 100$$

VI.3 . L'activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume poreux et en élargissant le diamètre des pores créent lors de la carbonisation. L'activation sert à accroître de nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption, elle supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites de type graphitique, appelés par la suite Unité Structurales de Base (USB) [22].

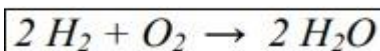
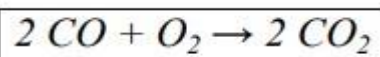
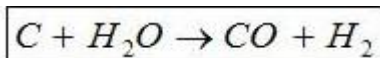
L'espace entre ces unités constitue la microporosité de charbon actif présente le modèle proposé par Stoeckl . En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (taux d'activation) appelé « burn-off ».

$$\text{burn - off (\%)} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{finale}}} \times 100$$

Le taux de « Burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation. La température finale détermine la perte de masse. Il existe deux modes d'activation, l'activation physique et l'activation chimique [23].

VI.3.1 . L'activation physique

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions : [24]



La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est moins dense : elle crée ainsi des tunnels, développant la microporosité [24]. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante [25]. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisât reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine [26].

VI.3.2 L'activation chimique

Dans cette activation, les matières carbonées brutes telles que sciures de bois, tourbe, mélasse, déchets végétaux, etc [27]. sont imprégnés dans des solutions concentrées d'agents chimiques très oxydant tel que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium, etc. Après carbonisation (400 à 700 °C), le carbone est séparé de la substance inorganique activant en dissolvant cette dernière par un lavage approprié. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les agents activant les plus couramment utilisés [28].

VI.4. Traitements supplémentaires

Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (Types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption, ou une troisième phase s'impose et qui consiste à modifier la surface du charbon via des réactions acido-basiques. Il s'agit le plus souvent de créer des sites acides ou basiques supplémentaires pour favoriser des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène avec l'adsorbat [29].

VII. Utilisation de charbon actif

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines

VII.1 . Filtration

- Systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques.
- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial.
- Masques à gaz.
- Filtres à cigarettes.
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine).
- Filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).
- Système de filtration pour aquarium [31].

VII.2 Industrie

- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare) [31].

VII.3 . Alimentation

Le nombre d'applications du charbon actif dans le secteur alimentaire est infini.

Les bons aliments doivent avoir un aspect, une odeur et un goût agréable. C'est fondamental pour la qualité des aliments comme pour leur commercialisation. C'est pourquoi le charbon actif est l'agent par excellence d'élimination des produits contaminants organiques indésirables pour toute une gamme de matières premières ou intermédiaires et de produits finis du secteur alimentaire [31].

VII.3.1 . Raffinage de la canne à sucre

Les qualités CAP et CAG sont adaptées à la décoloration des sirops de canne à sucre avant la cristallisation des sucres granulés blancs raffinés. Ils absorbent les pigments des plants de canne à sucre et les couleurs apparues en cours de traitement (par ex. mélanoidines et caramels) [32].

VII.3.2 . Produits alimentaires biochimiques

Des qualités spéciales de CAP et CAG adsorbent notamment les autres colorants des mélasses des acides citrique et lactique ainsi que d'autres produits alimentaires biochimiques. Le CAP peut également servir à favoriser la conversion biochimique lors du processus de fermentation. Pour la purification finale des lactates et des gluconates, des produits charbon actif de haute pureté sont appliqués pour respecter des impératifs de pureté extrêmement stricts [32].

VII.3.3 . Aromatisants

Les protéines végétales hydrolysées (PVH) et le glutamate de sodium sont des aromatisants très communs, notamment pour la cuisine.

Les PVH sont habituellement décolorées avec charbon actif en poudres spécifiques. Pour la purification du glutamate de sodium, le CAP comme le CAG sont utilisés, selon les conditions de traitement, soit pour purifier la solution de glutamate/acide glutamique, soit pour décolorer la liqueur mère recyclée [32].

VII.3.4 . Huiles végétales et huiles de poissons

Afin d'éliminer les polluants organiques persistants (POP) comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les dioxines et les diphényles polychlorés, il a été démontré que des qualités de CAP spécifiques pouvaient rendre les huiles végétales et de poissons conformes aux normes de pureté réglementaires. Les qualités de CAP sont souvent exploitées conjointement avec des terres décolorantes dans le cadre des processus de raffinage des huiles végétales. Elles servent également à la détoxification sélective des huiles de poissons crus pour la production d'aliments pour poissons [32].

VII.3.5 . Décaféination du café ou du thé

La caféine extraite des grains de café ou du thé (soit par un processus d'extraction dans l'eau soit avec du CO₂ supercritique) peut être éliminée de manière sélective avec des produits CAG adaptés [31]. Ils sont réactivés thermiquement sur un site de réactivation et recyclés dans le même processus. La caféine adsorbée peut être récupérée et purifiée par des tiers pour un usage ultérieur dans des boissons sans alcool et pour l'industrie pharmaceutique [32].

VII.4. Adsorption sur le carbone active

VII.4.1 . Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [33].

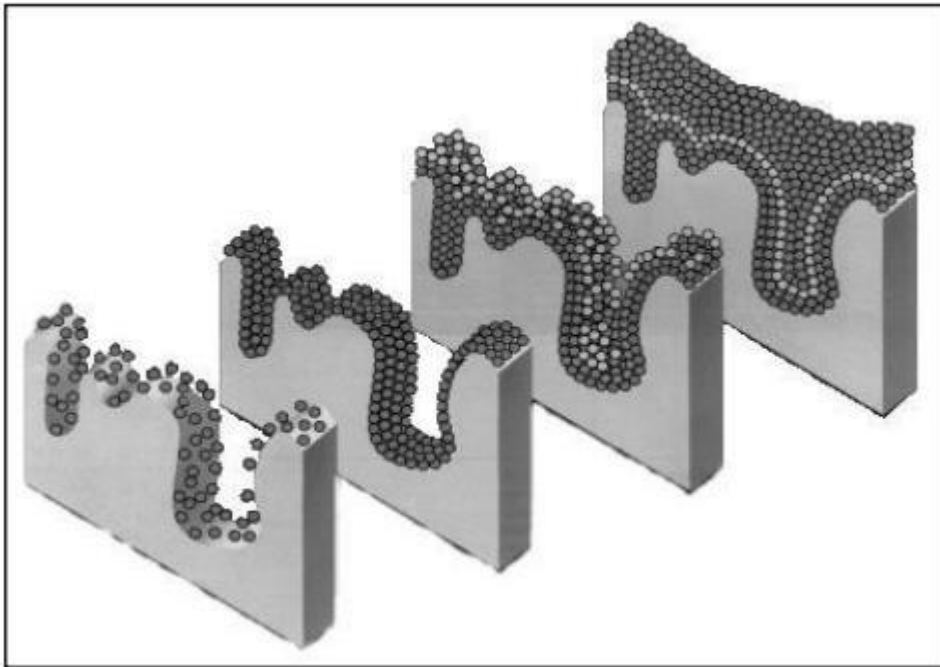


Figure I.5 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbat sur la surface d'un adsorbant [34].

VII.4.2 . Types d'adsorption

Deux types d'adsorption sont définis selon la nature des forces responsables de la formation de la couche interfaciale : l'adsorption physique (physisorption) ou l'adsorption chimique (chimisorption) [35].

VII.4.2.1 . Adsorption physique

Parlant de l'adsorption physique (la physisorption), qui est : une fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van

DerWaals (liaison de type électrostatique), avec des énergies d'interactions entre 5 et 40 kJ/mol [35].

Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). La physisorption (résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines [35]

VII.4.2.2 . Adsorption chimique

Dans le deuxième cas, l'adsorption chimique (la chimisorption), le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbât et surface d'adsorbant. L'énergie d'interaction mise « en jeu est élevée (de 40 kJ/mole à 400 kJ/mole). Les adsorbants « chimiques » peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales [36].

Tableau I.2 : Critères distincts entre adsorption physique et chimique

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque Kcal/mol	Quelques dizaines de Kcal/mol
Nature de liaison	Van Der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature de couche	Formation de la monocouche et multicouches	Formation de la monocouche

VII.4.3 . Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz.

Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide. La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type [37].

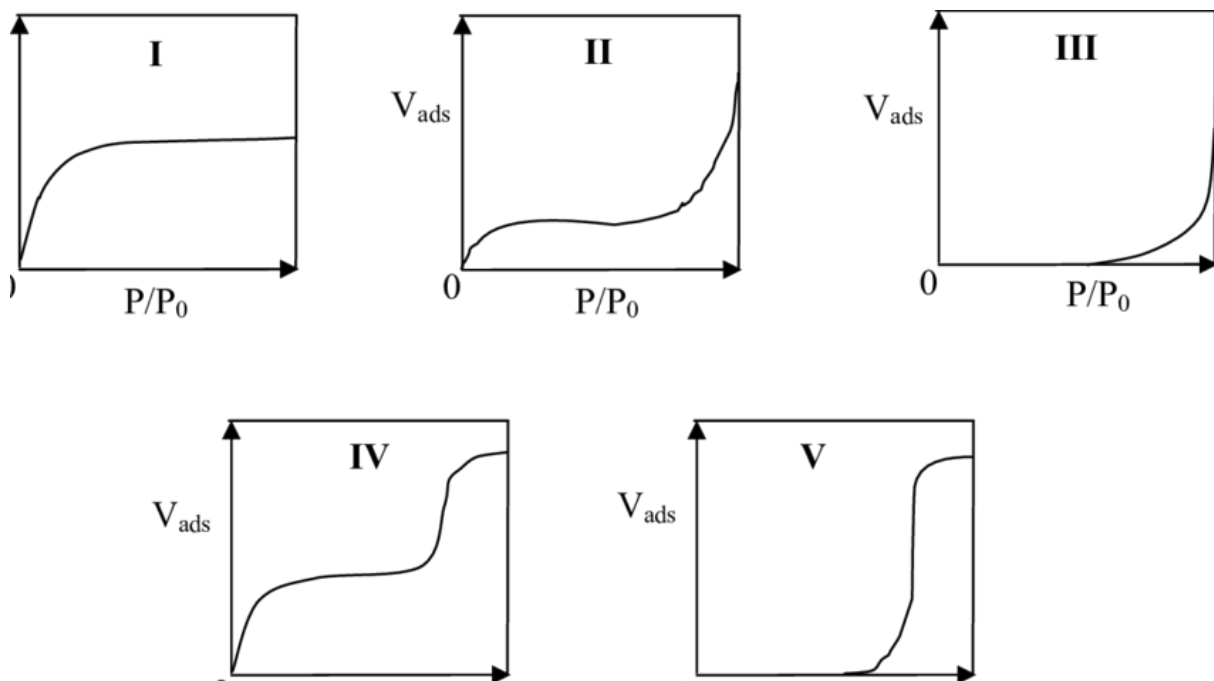


Figure I.6 : Classification des isothermes selon Brunauer et al

$$x = P / P_0$$

- P : pression à l'équilibre;
- P_0 : pression de vapeur saturante;

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

Les isothermes de type II, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe) [38].

Les isothermes de type III Cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.

- Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.
- Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [38,39].

VII.4.4 . Modèle d'isotherme d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se saturer. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées [40].

VII.4.4.1 . Le modèle de Langmuir

C'est un modèle largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le nombre de site d'adsorption sur la surface est limité.
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- La surface est recouverte au maximum par une couche.

- La réaction d'adsorption est réversible.
- La surface est énergiquement homogène.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées [40].

Dans le cas de l'adsorption en solution, l'équation de Langmuir a pour expression

$$q_e = \frac{q_{max} k_l C_e}{1 + k_l C_e}$$

Où :

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

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

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

K_l : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation donne

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} k_l}$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{max} k_l}$

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L défini par

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_l C_0)}$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbant.

Si $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible ;

Si ($0 < R_L < 1$) alors elle est favorable, si ($R_L = 1$) elle est linéaire et si ($R_L > 1$) elle est défavorable [41,42].

VII.4.4.2 Modèle de Freundlich

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich

$$q_e = k_f \cdot C_e^{\frac{1}{n_f}}$$

Où :

q_e , C_e : ont les mêmes définitions que ci-dessus.

K_f , n_f : des constantes de Freundlich, K_f : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, n_f : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

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

Les paramètres K_f et n_f sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\log q_e = f(\log C_e)$. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique [43] :

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n_f} \log C_e$$

VII.4.4.3 . Applications des charbons actifs dans le domaine de l'adsorption

Le charbon actif est très utilisé dans le domaine de l'adsorption. Ses différentes caractéristiques peuvent expliquer son large spectre d'application incluant les traitements d'eau et d'air. Il est utilisé comme matériau adsorbant dans les usines de préparation de l'eau potable. De nombreuses études ont montré que le charbon actif est efficace pour éliminer différents types de polluants dans une eau à traiter, tels que le phénol le naphthalène, le parachlorophénol, l'ibuprofène, les colorants tels que la tyrosine et le bleu de méthylène et les composés inorganiques tels que les métaux lourds [41].

L'élimination par adsorption sur le charbon actif est destinée à traiter les polluants qui se trouvent à l'état de traces ou à de faibles concentrations, car dans le cas contraire, de fortes

concentrations en polluants entraînent rapidement la saturation de la surface adsorbant, ce qui nécessite des réactivations fréquentes qui peuvent s'avérer coûteuses.

Le charbon actif est un matériau qui n'intervient surtout au niveau tertiaire dans les chaînes de traitement des eaux et de raffinage ou pour extraire et récupérer les métaux lourds des eaux résiduaire industrielles [43].

En plus de son utilisation en milieu aqueux, le charbon actif est fréquemment utilisé pour le traitement d'air chargé en composés organiques volatils. On peut citer la récupération du toluène en héliogravure ou du perchloréthylène dans les secteurs du dégraissage et du nettoyage à sec. Son utilisation dans le traitement des gaz vise l'élimination des gaz nocifs comme les gaz soufrés (H_2S et SO_2) et les gaz nitrés (NH_3 et NO_2) dégagés par les industries polluantes.

Le charbon actif a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. Les charbons actifs sont utilisés comme supports de métaux nobles d'oxydes métalliques ou bimétalliques [43].

Le charbon actif peut agir aussi en tant que catalyseur : sa grande surface spécifique et sa microporosité offrent respectivement de nombreux sites actifs pour la réaction catalytique et un grand volume de stockage. Bien que l'adsorption ait principalement lieu au niveau des micropores, les mésopores et les macropores peuvent servir de conduits de transport des réactifs et des produits de réaction à travers le lit catalytique [43].

VIII. Conclusion

A la fin de ce chapitre on peut dire que le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles.

Chapitre II :
Généralités sur les
eaux colorées et Ces
procédés de traitement

I. Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

Au cours de notre deuxième chapitre nous allons présenter quelques notions sur les colorants en générale et on va présenter les différents types et procédés de traitement des eaux colorées.

II. Définition

Les colorants sont des composés absorbant une partie du spectre lumineux dans le visible (400 nm-800 nm). La couleur est due à la fraction de lumière non absorbée et qui est réfléchi c'est ce qui donne une couleur à la matière.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante est appelée chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron plus la couleur est intense [46].

III. Les propriétés des colorants

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure, la coloration est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Certain radical chimique, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes. Un composé est rouge s'il absorbe toutes les ondes électromagnétiques de la lumière à l'exception de celles qui correspondent à la couleur rouge [47].

III.1 . Chromophores

Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.

III.2 . Auxochromes

Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{\max} et l'intensité du maximum d'absorption [47].

IV. Types de colorants

IV.1 . Les colorants naturels

Les colorants naturels sont des substances qui proviennent des plantes et des fibres animales. Les colorants naturels sont utilisés depuis l'Antiquité tel que l'indigo. L'avantage des colorants naturels est que leur utilisation les rend moins dangereux, mais leurs inconvénients sont principalement économiques, car leur production est chère, et leur approvisionnement limité [48].

IV.2 . Colorants synthétiques

Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène, et anthracène). Ils ont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs synthés assez faciles, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [49].

V. Classification des colorants

V.1 . Classification selon la constitution chimique

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

V.1.1 . Les colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits.

Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par P.Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores « azo » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques.

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes.

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau [50].

On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [51].

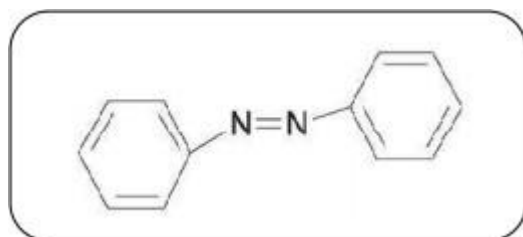


Figure II.1 : Structure de colorant azoïque.

V.1.2 . Les colorants anthraquinoniques

C'est la deuxième catégorie la plus importante de colorants. Contrairement aux colorants azoïques, qui n'ont pas de contrepartie Naturelle, tous les principaux colorants rouges naturels étaient anthraquinoniques.

Les colorants anthraquinoniques ont une anthraquinone comme base et le groupe carbonyle (>C=O) en tant que chromophore. Ils sont basés sur la 9,10-anthraquinone, qui est essentiellement incolore. Pour produire des colorants utiles pour le commerce, des groupes fortement donneurs d'électrons tels que le groupe amino ou le groupe hydroxyle sont introduits dans une ou plusieurs des quatre positions α (1, 4, 5, et 8)

Les principaux avantages de colorants anthraquinoniques, leur bonne solidité, leur brillance, et notamment, leur bonne résistance à la lumière, mais leur importance a diminuée en raison de leur faible rapport coût-efficacité [52].

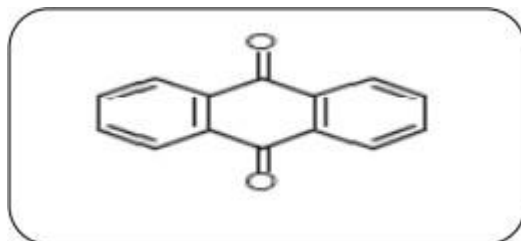


Figure II.2: Structure de colorant anthraquinoniques.

V.1.3 . Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [53].

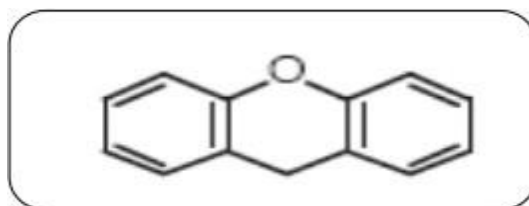


Figure II.3 : Structure de colorant xanthènes

V.1.4 . Les colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

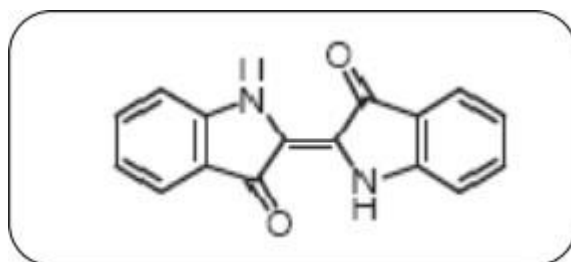


Figure II.4: Structure de colorant indigoïdes.

V.1.5 . Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Ptetc.) [54].

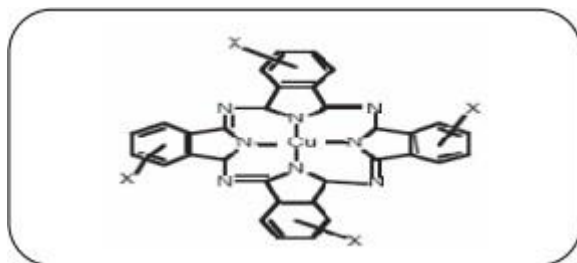


Figure II.5 : Structure de colorant phtalocyanines.

V.2 . Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [55].

V.2.1 . Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates 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. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [55].

V.2.2 . Colorants basiques ou cationiques

Alors que les colorants acides, à mordant et directs, sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais, en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière ; de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à

cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. La plupart de ces colorants sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques. Ils représentent ~5% des colorants listés dans le Colour Index [56].

V.2.3 . Les colorants directs

Appelés également colorant substantifs. Ils contiennent toujours des groupes de solubilisation (principalement des groupes acides sulfoniques, mais également des groupes hydroxyles) qui sont ionisés en solution aqueuse. Ils teignent les fibres cellulosiques et plus particulièrement le coton en bain (chlorures ou sulfates de sodium) [57].

V.2.4 . Les colorants dispersés

Appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont caractérisés par une cinétique lente du processus de teinture ce qui oblige à opérer à haute température et même à haute pression [58].

V.2.5 . Les colorants à mordants

Les colorants à mordants 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 [59].

V.2.6 . Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [59].

V.2.7 . Les colorants réactifs

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [60].

V.2.8 . Les colorants développés ou azoïques insolubles

Appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintes en modifiant le procédé [60].

V.2.9 . Colorants triphénylméthane

Le triphénylméthane est hydrocarbures composés de trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés, tels que les colorants organiques ou encore les indicateurs de pH [60].

VI. . Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [61].

VI.1 . Les dangers évidents

VI.1.1 . Eutrophisation

Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tel que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [62].

VI.1.2 . Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [63].

VI.1.3 . La couleur, la turbidité, l'odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. On évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10-6 g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. Les dangers à long terme sont les plus menaçant car ils sont moins apparents [64].

VI.2 . Dangers à long terme

VI.2.1 . Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Notons aussi que par exemple, les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, les alcanes sont moins persistants que les aromatiques [65].

VI.2.2 . Bioaccumulation

La bioaccumulation des substances dans les organismes aquatiques peut entraîner des effets toxiques à long terme, même lorsque la concentration de ces substances dans l'eau est faible. Le potentiel de bioaccumulation est déterminé par la répartition de la substance testée entre le n-octavo et l'eau [66].

VI.2.3 . Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas directement toxique, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leur effet mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïque, leuco dérivé pour les triphénylméthanes [66].

VI.2.4 . Sous-produits de chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de (mg. L-1). Ils sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [66].

VII. Procédés de traitements des eaux colorées

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. La dépollution nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques. Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, différents procédés de traitement sont utilisés [67].

VII.1 . Procédés physiques

Les prétraitements consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont de simples étapes de séparation physique. Les polluants dissous peuvent être ensuite séparés par des méthodes physiques séparatives telles que l'adsorption sur charbon actif ou la filtration membranaire [67].

VII.1.1 . Adsorption

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la décoloration des eaux mais il reste très coûteux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (argile, sciure de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption [67].

VII.1.2 . Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les colorants dispersés ou de cuve. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [68].

Actuellement, des recherches sont menées dans le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants.

VII.1.3 . Méthode physicochimique

La coagulation consiste principalement à déstabiliser les particules colloïdales dans l'eau de façon à permettre leur agglomération en particules de taille plus importante faciles à éliminer ; Les colloïdes présents dans les eaux naturelles étant chargés négativement, on utilise comme coagulant des sels minéraux à cations polyvalents et principalement les sels de fer et d'aluminium. Les coagulants sont mélangés à l'eau grâce à une agitation rapide. Une fois les particules déstabilisées, une agitation plus lente permet d'agglomérer les particules de façon à former des floccs de tailles et de poids importants, ces plus gros agrégats se décantent ensuite et se séparent de la phase liquide [69].

VII.2 . Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont les plus utilisées dans le domaine du traitement des eaux, elles reposent sur la destruction des polluants, et elles peuvent être réalisées, soit par des procédés classiques (destruction partielle des matières organiques) mettant en œuvre un oxydant désinfectant tel que le chlore (Cl_2), le dioxyde de chlore (ClO_2), ou l'ozone (O_3) , soit par des procédés d'oxydation avancée qui font intervenir une espèce chimique fortement oxydante telle que le radical hydroxyle grâce à une combinaison de l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'irradiation UV ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) qui a montré son efficacité pour oxyder et traiter les eaux usées textiles. Le pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité de détruire quasiment toute la matière organique biodégradable ou non [70].

VII.2.1 . Ozonation

L'ozone est un oxydant puissant pour les eaux usées. Une fois dissous dans l'eau, il réagit avec un grand nombre de composés organiques de deux manières différentes : soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte à travers la formation d'oxydants secondaires comme le radical hydroxyle. L'ozone est mis en contact avec l'eau dans des colonnes dites d'ozonation à contre-courant, il peut décolorer tous les colorants textiles à l'exception des colorants non solubles, dispersés, et colorants de cuve qui réagissent lentement et prendre

plus de temps. En outre, il a été démontré que l'élimination des colorants textiles à l'aide de l'ozonation des eaux usées est dépendue beaucoup de la concentration de colorant [71].

Tableau II.1 : Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorant [71].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation – flocculation	Alun : $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ FeCl_3 Polyélectrolytes	Équipement simple Décoloration relativement rapide Réduction significative de la DCO	Formation de boues Adjonction obligatoire de produits chimiques Fonctionnement onéreux Coagulants non réutilisables Réduction spécifique de la couleur Peu d'information sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits chimiques Faible consommation énergétique Réduction de la couleur Traitement de grands volumes	Investissement important Sélectif Encrassement rapide des membranes par colmatage Pré et post-traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé Silice	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour	Investissements et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume

		certaines adsorbants	Régénération onéreuse des adsorbants (voir impossible) Sélectif Formation de boues
Oxydation chimique	Ozone Réactif de Fenton Chloration	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration Décoloration rapide et efficace des colorants solubles et insolubles Opération simple Oxydant puissant Décoloration rapide et efficace	Investissements et coûts de fonctionnement élevés Efficacité limitée pour certains colorants Sous-produits d'oxydation inconnus Coûts élevés Sous-produits d'oxydation inconnus Formation de sous-produits de chloration (trihalométhanes cancérogènes)
Réduction chimique	Chlorure d'étain Hydrosulfite de sodium	Décoloration rapide et efficace des azoïques	Formation d'amines aromatiques (toxiques) Dégradation incomplète

VII.3 . Traitement biologique

Cette méthode consiste à décomposer les polluants organiques présents dans l'eau par des microorganismes. On distingue deux modes pour ce type de traitement :

- Mode de traitement aérobie qui se déroule dans un bassin constitué de boues actives sur lesquelles les polluants organiques vont subir une biodégradation par les bactéries et les autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur.
- Mode de traitement anaérobie est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau [70].

VIII. Conclusion

La présence des colorants dans les effluents domestiques et industriels constitue l'une des pollutions les plus visibles des eaux.

Plusieurs techniques sont mises en œuvre pour le traitement de ces rejets selon leur nature et leur tonnage telles que l'adsorption sur charbon actif, le traitement par coagulation et les procédés d'oxydation avancés.

Chapitre III :

*Synthèse et
caractérisation des
différents charbons
actif*

I. Introduction

Dans cette partie de mémoire on va présenter les modes de préparation et les méthodes de la caractéristique physico-chimique de deux charbon actif de différentes matière première le premier fabriquer avec les noyaux des olives et le deuxième avec les noyaux de dattes comme notre travail est une étude théorique nous avons utilisé des résultats des expériences précédentes (mémoire magister de madame Benamraoui Faouzia : Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.) et (l'article scientifique de Omar Khelifi : étude de l'adsorption du bleu de méthylène (bm) a partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte algérienne) pour le charbon actif à base de noyaux de datte.

II. Origine des matériaux bruts

Les matériaux bruts issus de l'agriculture que nous avons testés sont les noyaux d'olives et les noyaux des dattes.

III. Préparation de charbon actif

III.1 . Préparation de charbon actif à partir des noyaux d'olives

III.1.1 . Purification

Les noyaux d'olives ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire. Les noyaux ont été séchés pendant 24 heures à une température de 110 °C dans une étuve. Ensuite les noyaux ont été broyés et tamisés pour obtenir une poudre, puis lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) puis séchés à 110°C pendant 24 h avant de subir une activation [72].

III.1.2 . Activation avec l'acide phosphorique

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons. Pour cela, 10 g d'échantillon brut a été mélangés avec 20 g de la solution de H₃PO₄ (40 % en poids) et maintenus sous agitation pendant 10 h. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C [72].

III.1.3 . Carbonisation

La carbonisation a été faite dans un four à moufle (Nabertherm) à 450°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min pendant 1h L'échantillon a été lavé abondamment à l'eau distillée en vérifiant à chaque fois le pH du filtrat, jusqu'à la neutralité. Le charbon ainsi traité est séché à l'étuve à 110°C pendant 24h avant les essais d'adsorption, ce dernier sera nommé charbon activé [73].

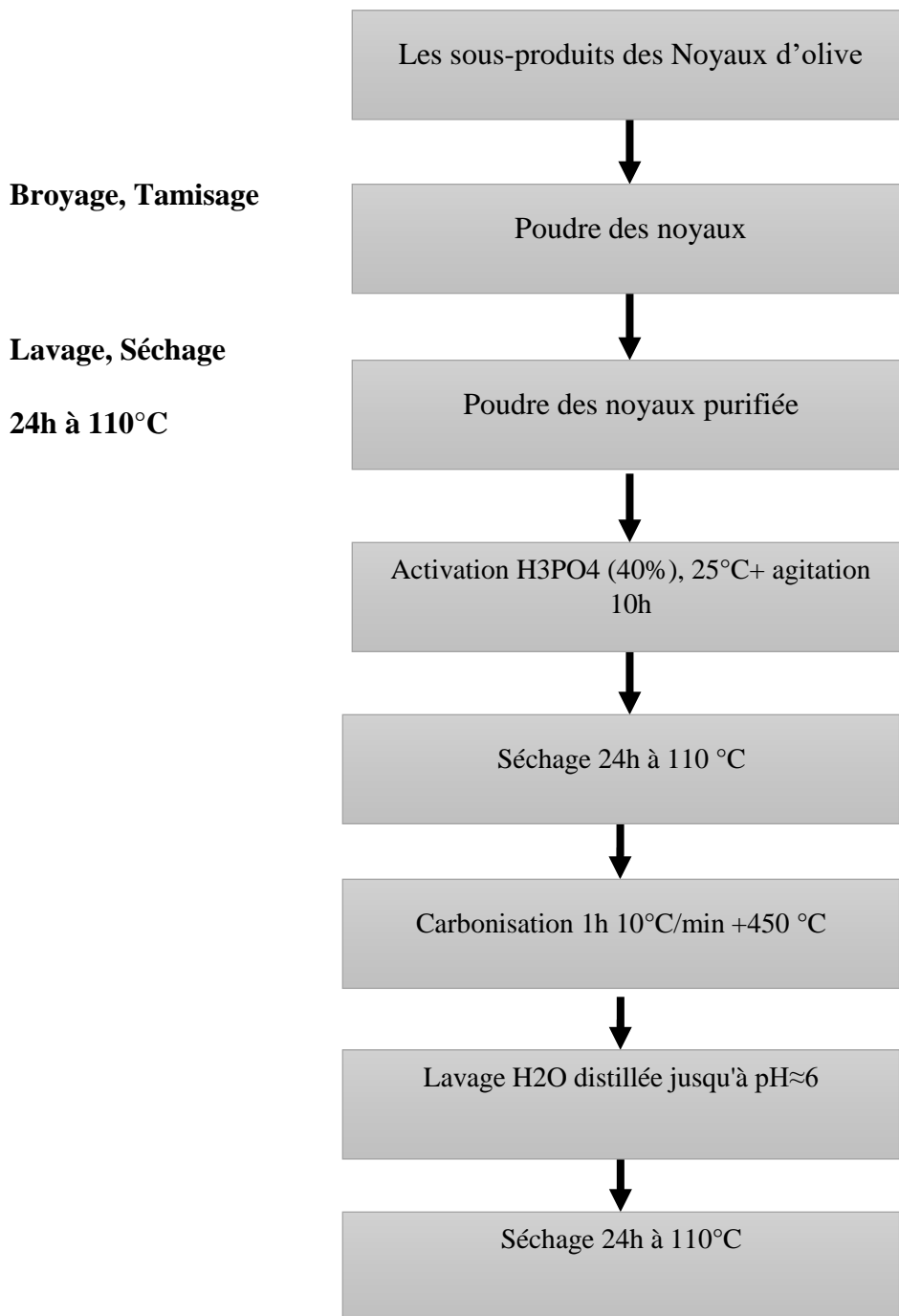


Figure III.1: Protocoles d'activation des noyaux des olives.

III.2. Préparation de charbon actif à partir des noyaux des dattes

Les noyaux de dattes de la marque déposée (Deglet-Nour) ont été abondamment lavés à l'eau tiède afin d'éliminer l'épicarpe et rincés à l'eau distillée puis séchés dans un four à 200°C pendant 5 heures.

Cette durée de séchage et cette température vont permettre de déshydrater totalement les noyaux et les broyer facilement.

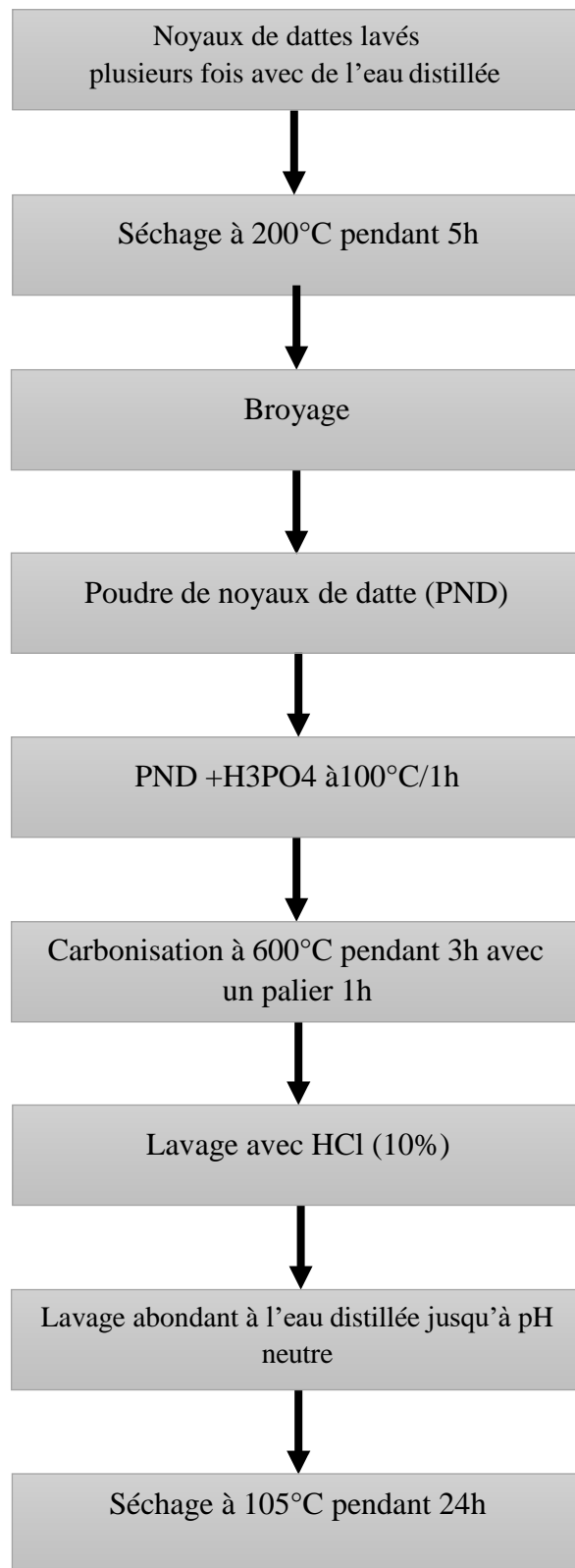
La poudre de noyaux de dattes (PND) sera prétraitée chimiquement avec l'agent activant l'acide phosphorique. Le choix du H₃PO₄ est dû à sa capacité oxydante très.

La technique consiste à introduire dans un réacteur muni d'un thermostat et d'une agitation moyenne en continue, un mélange de 15g de PND et de H₃PO₄ concentré (rapport volumique 50% (eau –acide)).

Le mélange est maintenu sous agitation constante pendant 1heure à 100°C. La barbotine est récupérée après filtration sous-vide et conservée dans des flacons hermétiquement fermés jusqu'aux essais de carbonisation.

La carbonisation a été faite dans un four à moufle (Nabertherm) à 600°C pendant 3h avec un palier d'une heure pour pouvoir obtenir un matériau sec exempt de résine ou autre composé non carboné. Les résidus éventuels de carbonisation ont été éliminés par un lavage avec de l'acide chlorhydrique à 10% dans un montage de filtration à vide. L'échantillon a été lavé abondamment à l'eau distillée en vérifiant à chaque fois le pH du filtrat, jusqu'à la neutralité.

Le charbon ainsi traité est séché à l'étuve à 105°C pendant 24h avant les essais d'adsorption, ce dernier sera nommé charbon activé [74].



FigureIII.2 : Protocole expérimentale de la préparation de charbon à partir de noyaux de dattes.

III.3 . Analyses physico-chimiques des charbons activés

III.3.1 . La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [74]. On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repèse.

Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\% H = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \cdot 100$$

Où :

M₁: la masse initiale du CA utilisée en (g).

M₂: La masse du creuset rempli après séchage en (g).

M₃: La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

III.3.2 . Le taux de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature [74]. Un échantillon de 0.5g de charbon actif est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 650°C est maintenu pendant 3 heures à cette température. Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau le creuset.

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit

$$\% C = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \cdot 100$$

Où :

M₁: la masse initiale du CA utilisée en (g).

M₂: La masse du creuset avant carbonisation en (g).

M₃: La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

III.3.3 . Indice d'iode

L'indice d'iode (iodine number) permet de mesurer le contenu des micropores d'un charbon actif. Selon cette méthode, on met 10 ml d'une solution d'iode 0.1N dans un erlenmeyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur.

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

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$Id = \frac{(V_b - V_s) \cdot (126,9) \cdot \left(\frac{15}{10}\right)}{M}$$

Où :

(V_b-V_s) : différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (ml de thiosulfate de sodium 0.1N).

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

126.9 : la masse atomique d'iode.

M : la masse de l'adsorbant en (g)[75].

III.3.4 . pH du point de charge zéro

- **Principe**

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau adsorbant et de connaître selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Le caractère acide ou basique d'une surface est exprimé par son point isoélectrique. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide et vice versa. Si le pH pH_{pzc} alors la charge nette est négative [76].

III.3.5 . Méthode

Une façon simple et rapide pour déterminer le point isoélectrique est de placer 50 ml d'eau distillée dans un bécher et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). Ajouter ensuite à chaque flacon 1g de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues sous agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors mesuré [78].

III.4 . Propriétés texturale

III.4.1 . Application de la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller)

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

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

On utilise en pratique l'expression linéaire de formation de la monocouche dont le domaine de validité est : $0.05 < P/P_0 < 0.35$

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C - 1}{C V_m} \times \frac{P}{P_0}$$

Où :

V (cm³/g) : Représente le volume adsorbé à la pression relative

V_m (cm³/g) : Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire.

C : La constante BET qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C = \exp \frac{(E_1 - E_L)}{R \times T}$$

E_1 : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide.

E_L : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.

R : constante des gaz parfaits; T : température absolue.

Si : $C \gg 1$ affinité plus importante de l'adsorbat pour la surface.

Si : $C \gg 1$ affinité plus importante de l'adsorbat pour lui-même.

La surface SBET et le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption, en traçant

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = f\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

A partir de la pente 'P' et l'ordonnée à l'origine 'O' de la droite BET on peut alors calculer C et V_m par les relations :

$$C = \frac{O+P}{O}; \quad V_m = \frac{1}{O+P}$$

La surface BET est calculée à partir de V_m par l'équation

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_M}$$

Où :

S_{BET} : La surface spécifique en (m²/g).

N_A : Constante (nombre d'Avogadro = 6.023 10²³).

a_m : La surface occupée par la molécule de N₂ (0.1627 nm²/molécule d'azote).

m : La masse de l'échantillon (g) et V_M : Le volume molaire de N_2 à TPN (22414cm³/mole).

III.4.2 . Volume poreux total (règle de Gurvitch)

On considère la quantité adsorbée entre la pression relative P/P_0 , où se termine la courbe d'adsorption et la valeur de $P/P_0=0.99$.

Comme l'état adsorbée est liquide, le volume poreux est égal à :

$$v_p = \frac{a_{max}(g/g)}{\rho(g/cm^3)} \quad (\text{Règle de Gurvitch})$$

v_p : volume total des pores; ρ = masse volumique du liquide ($\rho = 0.809\text{cm}^3$).

Souvent on prend a_{max} pour $P/P_0 = 0.95$.

Elle suppose que le solide est très poreux, de telle façon que la quantité adsorbée sur la surface externe est négligeable, seule la quantité adsorbée dans les pores est considérée [79].

IV. Adsorption de colorant bleu de méthylène sur le charbon actif

Dans cette partie, nous abordons l'étude de l'efficacité des charbons actifs synthétisé à base des résidus de l'agriculture pour épurer des solutions aqueuses contenant de colorant (bleu de méthylène 'BM'). Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, la dose d'adsorbant, et la température.

IV.1 . Caractéristiques de colorant Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants commun les effluents colorés. Plusieurs recherches ont été publiés sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [80].

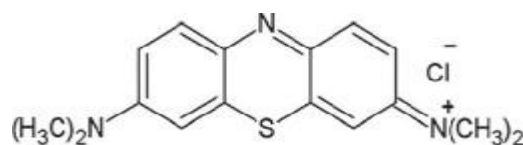


Figure III.3: Structures chimiques de bleu de méthylène.

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène

Nom Usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	319.86 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Elevée
λ_{max} (nm)	663
PKa	3.8
I.C.	52015

IV.2 . Préparation des solutions de colorants BM

Des solutions mères du BM avec une concentration de 1000 mg/l ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de BM ou VB avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène (Fluka) et du vert brillant (Sigma-Aldrich, teneur en colorant ≥ 90 %), ont été étudiées sur les matériaux qui présentent une grande surface spécifique [80].

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons essayé de résumer les étapes de préparation de charbons actifs à base de noyaux de dattes et à base de noyaux d'olive, les méthodes nécessaires pour les analyses physico-chimiques et propriétés texturales des différents charbons actif, ainsi la caractérisation et la préparation de la solution de bleu de méthylène.

Chapitre IV :
Résultats d'adsorption
de colorants sur les
charbons actifs.

I. Introduction

Ce chapitre basé sur les résultats des travaux faite par madame Benamraoui Faouzia et monsieur Omar Khelifi présente :

1. Les résultats de caractérisation de charbon actif à base de noyaux de datte et le charbon actif à base de noyaux des olives.
2. L'étude de l'efficacité des charbons actifs synthétisé à base noyaux de dattes et de noyaux des olives pour épurer des solutions aqueuses contenant de colorant (bleu de méthylène 'BM').
3. Une comparaison entre l'effet de CAND et l'effet de CANO sur l'adsorption de bleu de méthylène.

II. Caractérisation des charbons actifs

II.1 . Paramètres physico-chimiques

Les résultats d'analyses d'humidités, des taux de cendre et des indices d'iode de des charbons actifs étudiés sont indiqués dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Caractérisation des charbons activés.

	Charbon actif noyaux d'olive	Charbon actif noyaux de datte
Taux de cendre%	3.7	2.09
Taux d'humidite %	3.4	1.12
Indice d'iode (mg. G-1)	571	1142
Ph pzc	2.2	2.59

Discussion

D'après les résultats obtenus précédemment lors de la caractérisation des matériaux, nous avons remarqué que :

- Le taux de cendre (2.09% pour CAND et 2.09% pour CANO) est relativement faible. Ce paramètre a un effet significatif sur la qualité du matériau. Il ressort qu'un taux de cendre élevé diminue la surface spécifique. En effet, la nature inorganique des cendres, rend le processus d'activation difficile car elles bouchent les pores de la structure carbonée [81].
 - Le taux d'humidité obtenu est faible pour le CAND et CANO. Ce résultat est dû au processus d'activation qui fait brûler les goudrons et augmenter le nombre et la taille des pores ce qui entraîne une surface importante favorisant l'attraction des molécules d'eau. Cela peut être un avantage pour l'obtention du charbon actif à haut pouvoir d'adsorption [82].
 - D'après le résultat de l'indice d'iode, le charbon activé a une structure microporeuse développée de (1142mg/g pour CAND et 571mg /g pour CANO). La distribution de la taille des pores indique que la texture du charbon actif est constituée principalement de micropores, il peut être un excellent adsorbant pour les molécules organiques de petites tailles [83].
 - La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} et le pH_{pzc} dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels [84]

Ayant déterminé la valeur du pH_{pzc} des deux adsorbants CANO (pH_{pzc} = 2.2) et CAND (pH_{pzc} = 2.59) il semble clair que les deux matériaux ont un caractère acide.

Aux pH < 2.5 la surface est chargée positivement, ce qui devrait favoriser le taux d'adsorption puisque le colorant utilisé chargé négativement. Donc nous pouvons prédire que l'adsorption de BM par le charbon activé sera favorable aux pH très acides et inférieur à 2.2.

II.2 . Propriétés texturales

madame Benamraoui Faouzia et monsieur Omar Khelifi sont consignés les paramètres de texture des charbons actifs : la nature des échantillons, la surface BET (SBET m² /g), le volume totale des pores (VPT cm³ /g), et le diamètre moyen de pore.

Tableau IV.2 : Résultats d'analyses des charbons activés par la méthode de BET.

	Charbon actif noyaux d'olive	Charbon actif noyaux de datte
Surface spécifique (m²/g)	658	942
Volume des pores (cm³. g⁻¹)	0.470	0.504
Taille des pores (nm)	2.8	2.14

Discussion

D'après les analyses des propriétés texturales nous avons remarqué que :

- Les résultats regroupés dans le tableau IV.1 indiquent que la surface spécifique du charbon activée de noyaux de dattes (942) est plus élevée que celle de noyaux des olives (658). Ceci est dû à l'activation chimique qui a un grand effet sur les propriétés texturales des adsorbants, donc les processus d'activation et de modification des noyaux de dattes ont été bien réalisés [85].
- La différence de la taille des pores affecte la capacité d'adsorption des molécules de tailles et de formes différentes, et c'est également l'un des critères par lesquels ce matériau est peut-être sélectionné pour une application particulière. Selon la classification adoptée par IUPAC, les pores de l'adsorbant sont classés en trois groupes : micropores (taille <2 nm), mésopores (2–50 nm), et macropores (>50 nm).
- Donc on peut dire que CAND et CANO sont des matériaux mésoporeux et ils peuvent être d'excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille [86].

III. Etude des résultats d'élimination des colorants

L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = f(t)$.

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit

$$q_{ads} = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{M}$$

Où :

q_{ads} : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (ml).

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).

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

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R .

Le rendement d'élimination des colorants est défini par :

$$R\% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} * 100$$

R : est le pourcentage de la quantité du BM fixé [87].

III.1. Effet de la dose du biosorbant

La dose du biosorbant est l'un des paramètres qui affectent fortement sur le processus d'adsorption.

III.1.1 . Charbon actif à partir de noyaux de dattes CAND

L'effet de la dose du biosorbant a été étudié dans l'intervalle 2-20 g L⁻¹ et l'évolution du taux d'élimination est représentée dans la Figure

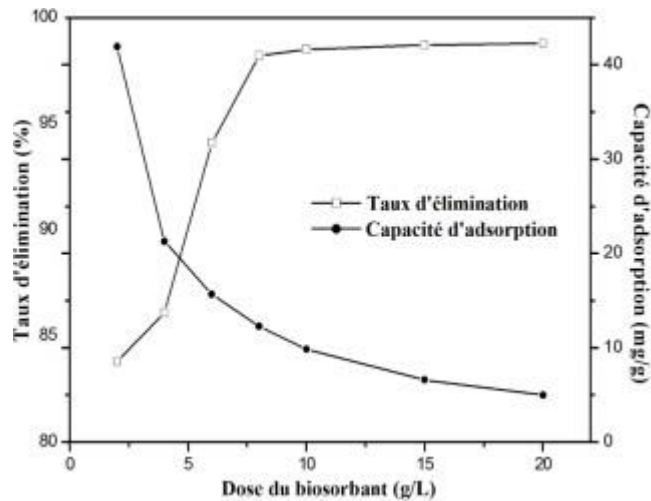


Figure VI.1 : Effet de la dose du CAND sur l'adsorption du BM (C_0 : 100 mg L⁻¹ ; pH : 7,5 ; T : 25 °C ; t : 60 min).

Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination augmente progressivement avec l'augmentation de la dose du biosorbant, par contre la capacité d'adsorption diminue. Le taux d'élimination augmente de 83,8 jusqu'à 98,8 %, d'autre part la capacité d'adsorption diminue de 41,9 à 4,97 mg g⁻¹. Cette variation du taux d'élimination et de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène peuvent être attribués au nombre de sites actifs d'adsorption et aux groupements fonctionnels à la surface du biosorbant. La dose d'adsorbant de 10 g L⁻¹ a été considérée comme la valeur optimale de la dose d'adsorbant [88].

III.1.2 . Charbon actif à partir de noyaux d'olive CANO

L'effet de la dose du biosorbant a été étudié dans l'intervalle 5-300 mg L⁻¹ et l'évolution du taux d'élimination est représentée dans la Figure

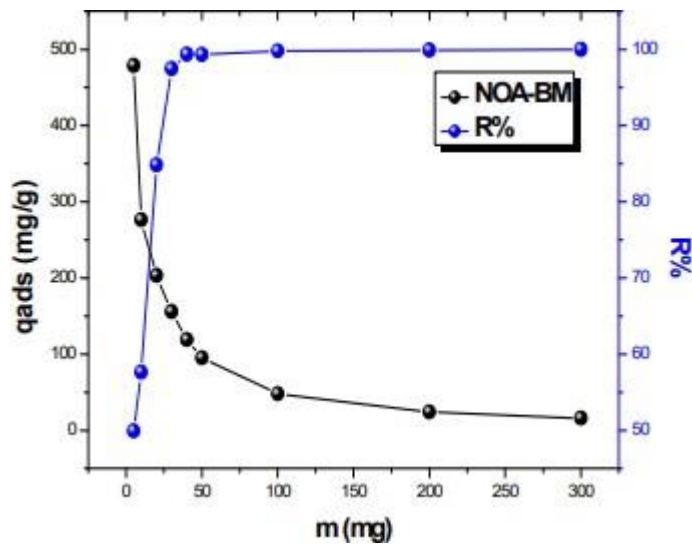


Figure IV.2 : Effet de la dose du CANO sur l'adsorption du BM (C_0 : 100 mg L⁻¹ ; pH : 7,5 ; T : 25 °C ; t : 60 min).

Cette figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption

Les courbes de la Figure montrent que le pourcentage d'élimination des colorant (BM) est pratiquement total (100 %) pour le charbon actif de noyaux d'olive.

La dose d'adsorbant de 8 g L⁻¹ a été considérée comme la valeur optimale de la dose d'adsorbant [89].

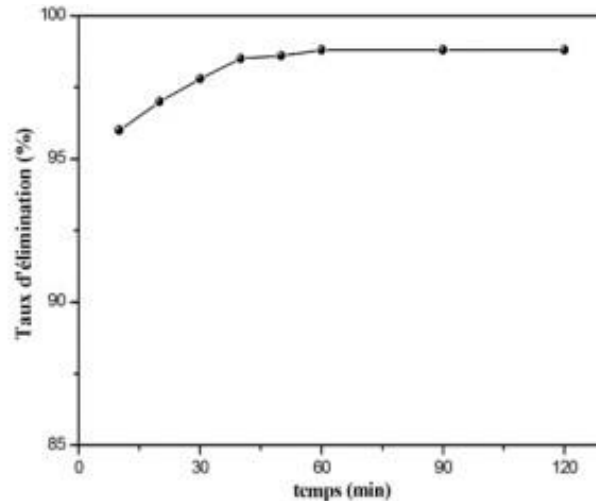
Discussion

D'après la comparaison entre la dose optimale d'adsorbant utilisé par les deux chercheurs nous avons remarqué que le CANO donne des bons résultats parce que la dose de CANO (8 g L⁻¹) est inférieure à celle de CAND (10 g L⁻¹).

III.2. Effet du temps de contact

III.2.1 . Charbon actif à partir de noyaux de datte CAND

L'effet du temps de contact sur le taux d'élimination du BM, a été étudié sur une gamme de 10 à 120 min et la variation de la capacité d'adsorption est représentée sur la figure. Avec une concentration initiale de 100 mg L^{-1} , une dose de biosorbant 20 g L^{-1} et à température ambiante.



FigureIV.3 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par le CAND (C_0 : 100 mg L^{-1} ; m : 1 g ; pH : $7,5$; T : $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination augmente rapidement pendant les 40 premières minutes, puis augmente lentement jusqu'à 60 minutes, puis il reste quasiment constant. La figure montre que le taux d'élimination du BM a été atteint à 60 min avec $98,8 \%$, équivalent à une capacité d'adsorption de $4,9 \text{ mg g}^{-1}$. L'augmentation du taux d'élimination dans la première partie pourrait être due au transfert de masse externe qui est rapide. Puis, l'augmentation lente du taux d'élimination du bleu de méthylène jusqu'au temps d'équilibre qui est 60 min. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant [90].

III.2.2 . Charbon actif à partir de noyaux d'olive CANO

L'effet du temps de contact sur le taux d'élimination du BM, a été étudié sur une gamme de 10 à 250 min et la variation de la capacité d'adsorption est représentée sur la figure. Avec

une concentration initiale de 110 mg L^{-1} , une dose de biosorbant 50 mg et à température ambiante

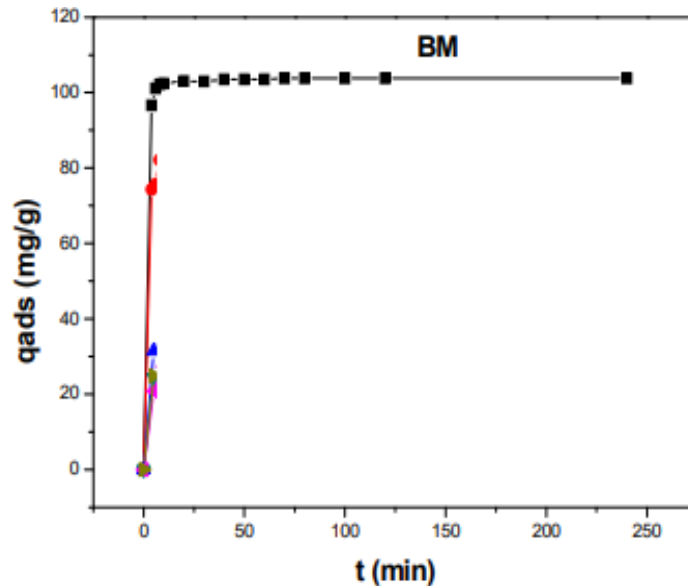


Figure VI.4 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par CANO ($m=50\text{mg}$, $V=50\text{ml}$, $\text{pH}=6$, $C=110\text{mg/l}$ et $\text{vit}=250\text{tr/min}$).

Les résultats obtenus montrent que le temps d'équilibre est rapidement atteint (30min). La quantité adsorbée obtenues est proches de $103,8\text{mg/g}$ les échantillons CANO.

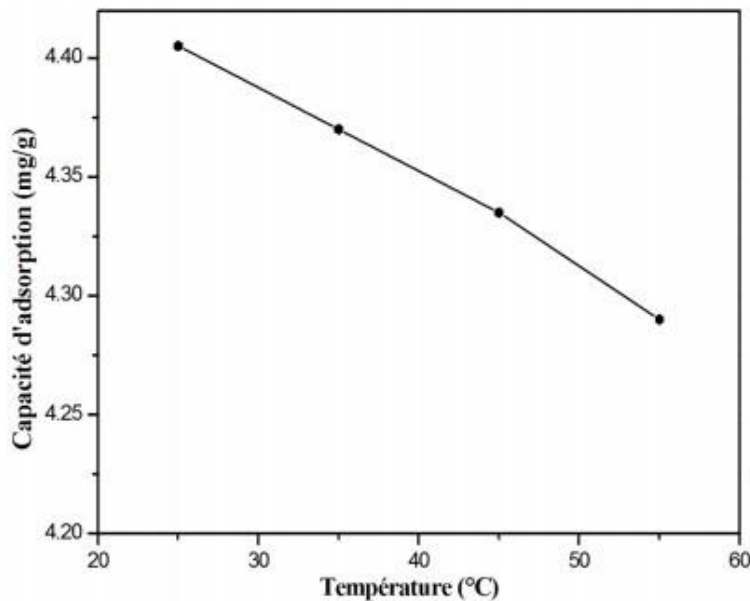
Discussion

D'après la comparaison entre le temps de contact pour l'adsorption avec le CANO le temps d'équilibre est rapidement atteint (30min) avec une quantité adsorbée proche de $103,8\text{mg/g}$. par contre le temps d'équilibre pour l'adsorption avec CAND est un peu lent (60min) avec une capacité d'adsorption proches de $4,9\text{mg/g}$. De cela on peut dire que le CANO est le meilleurs pour ce procédé par ce que le chercheur arrive à des résultats efficaces dans le minimum du temps.

III.3. Effet de la température

III.3.1 . Charbon actif à partir de noyaux de datte CAND

L'effet de la température a été étudié dans l'intervalle 25-55 °C et les résultats sont donnés dans la figure. Les expériences ont été réalisées en mélangeant 1g du biosorbant avec la solution du BM (50 ml, 100 mg L⁻¹ , pH initial).



FigureVI.5 : Effet de la température sur l'adsorption du BM (C₀ : 100 mg L⁻¹ ; m : 1g ; pH : 7,5 ; t : 60 min).

La figure montre une diminution de la capacité d'adsorption du BM en fonction de l'augmentation de la température, elle augmente de 4,4 jusqu'à 4,29 mg g⁻¹ dans la gamme de température étudiée. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante.

III.3.2 . Charbon actif à partir de noyaux d'olive CANO

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions des colorants (50ml) à un pH=6 pour BM, plongées dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante, les valeurs des températures étudiées étaient (25,35 ,45 et 55). Le temps de contact est de 60 min.

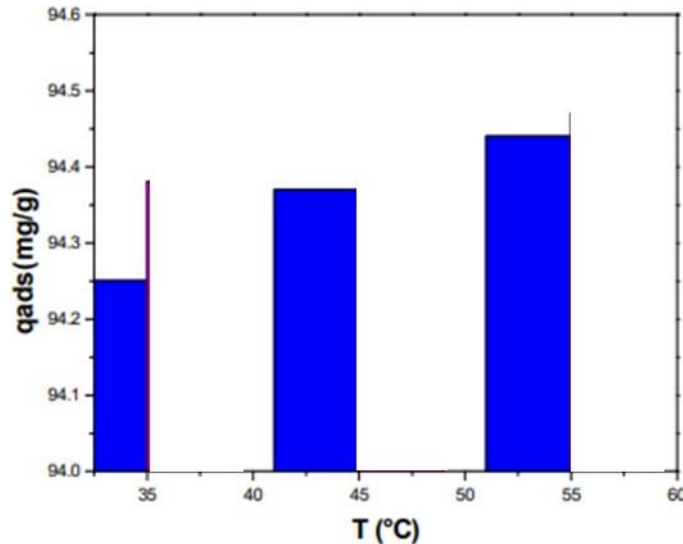


Figure VI.6 : effet de la température sur l'adsorption du BM par CANO. (pHBM= 6, CBM= 90mg/l, m=50mg, V=50ml et Vit=250tr/min).

L'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de la diffusion des molécules d'adsorbé à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution [90].

La figure traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du Bleu de méthylène l'augmentation de la température favorise une petite augmentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène, celle-ci montre que l'augmentation de la température n'influe pas beaucoup sur l'adsorption du BM sur les deux charbons. Néanmoins, le processus est endothermique, l'augmentation de la température permet d'augmenter la mobilité de la molécule du BM.

Des mêmes résultats sont trouvés pour l'adsorption du BM à différentes températures sur les grains de paume et l'adsorption du BM sur un charbon actif mésoporeux synthétisé à partir des Tiges de Topinambour.

Discussion

La température a un effet différent pour les deux charbons actifs dans lequel défavorise le phénomène d'adsorption pour le CAND par contre elle favorise l'adsorption avec le CANO.

III.4 . Les paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques : énergie libre de Gibbs (ΔG_0), variation d'enthalpie (ΔH_0) et la variation d'entropie (ΔS_0), ont été calculés pour évaluer la faisabilité et la nature du

processus d'adsorption. L'énergie libre de Gibbs ΔG^0 (kJ mol^{-1}) de la réaction d'adsorption peut être déterminée à partir de l'équation suivante:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_c$$

D'où K_c est la constante d'équilibre thermodynamique, T est la température absolue, R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,32 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

III.4.1 Charbon actif à partir de noyaux de datte CAND

La relation entre ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 peut être exprimé par les équations suivantes :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Avec ΔH^0 est la variation d'enthalpie (kJ mol^{-1}), ΔS^0 est la variation de l'entropie ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 ont été calculés respectivement à partir de la pente et l'interception du graphe de $\ln K_c$ fonction de $1/T$.

Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 ont été calculés respectivement à partir de la pente et l'interception du graphe de $\ln K_c$ fonction de $1/T$.

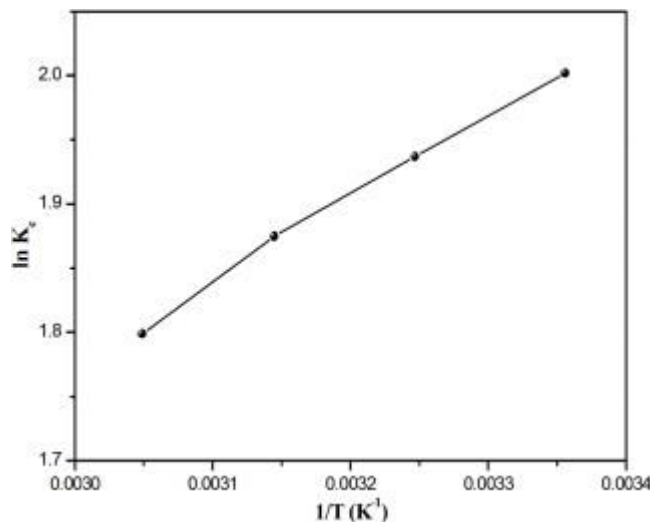


Figure VI.7: Tracé thermodynamique du $\ln K_c$ en fonction de $1/T$.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption obtenues sont présentées dans le tableau. Les valeurs négatives de ΔG^0 indiquent que le processus d'adsorption du BM

est faisable et spontané. Les résultats indiquent aussi que le processus d'adsorption favorise la diminution de température.

À une température de 298 K les Paramètres thermodynamiques sont égales ΔG^0 (kJ mol⁻¹) -5,9284 ΔH^0 (kJ mol⁻¹ -5,4487) ΔS^0 (J mol⁻¹ K⁻¹) 1 ,6079.

III.4.2 . Charbon actif à partir de noyaux de datte CANO

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG^0 , enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 on utilise les équations suivantes

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\text{Log} \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^0}{2.303R} + \frac{-\Delta H}{2.303RT}$$

Où :

ΔH^0 : l'enthalpie (kJ/mol), ΔS^0 : l'entropie en (J/mol. K), T: la température en kelvin

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol K), q_e : la quantité adsorbée (mg/g) et C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l).

A partir du graphe $\log (q_e/c_e) = f(1/T)$, on trouve une droite de pente $-\Delta H^0 / 2.303R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^0 / 2.303R$.

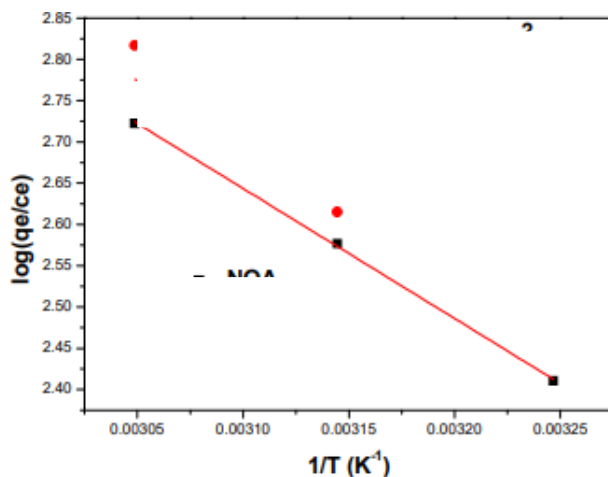


Figure VI.8 : Tracé thermodynamique du $\log (q_e/c_e)$ en fonction de $1/T$.

À une température de 35°C les Paramètres thermodynamiques sont égales ΔG^0 (kJ mol⁻¹) - 0.44 ; ΔH^0 (kJ mol⁻¹) = 30.19 ; ΔS^0 (J mol⁻¹ K⁻¹) = 144.04.

III.5. Comparaison entre les résultats d'adsorption de BM**Tableau VI.3 :** les résultats d'adsorption de BM avec CAND et CANO.

	CAND	CANO
La dose optimale de charbon (g /L)	10	8
Le temps d'équilibre (min)	60	30
Effet de Température	Défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption.	Favorise le déroulement du phénomène d'adsorption.
$\Delta G^0 \text{ kJ mol}^{-1}$	-5,9284	-0.44
$\Delta H^0 \text{ kJ mol}^{-1}$	-5,4487	30.19
$\Delta S^0 \text{ Jmol}^{-1}$	1 ,6079	144.04.

IV. Conclusion

D'après la comparaison qu'on a fait entre l'adsorption de colorant bleu de méthylène avec le charbon actif à base des noyaux de dattes et le charbon actif à base des noyaux d'olive, on peut dire que :

- La dose optimale de charbon actif préparé à partir de noyaux de datte (10g/L) est supérieure à celle de charbon préparé à partir de noyaux d'olives (8g/L) donc le CANO économiquement plus efficace.
- Le temps d'équilibre est rapidement atteint (30min) pour le CANO par rapport au temps d'équilibre de CAND (60min).
- La température à un effet différent pour les deux charbons actifs dans lequel défavorise le phénomène d'adsorption pour le CAND par contre elle favorise l'adsorption avec le CANO.

*Conclusion
générale.*

Cette présente étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux colorées, avait pour objectif principal d'étudier l'efficacité de deux charbons actifs sur l'élimination de bleu de méthylène présent dans l'eau.

Dans notre travail, nous nous sommes basés sur des travaux antérieurs pour faire une comparaison sur l'effet de deux charbons actifs ; le premier préparé à base des noyaux de datte et le deuxième à base de noyaux d'olive sur la décoloration des eaux.

L'ensemble des conclusions qu'on peut tirer est :

- Les analyses physico-chimiques du matériau ont montré que le charbon activé issu de noyaux de dattes et charbon activé issu de noyaux d'olive sont des excellents adsorbants car ils représentent une faible teneur en cendre et en humidité, et a une structure microporeuse.
- La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} . La valeur du pH_{pzc} des deux adsorbants CANO ($pH_{pzc} = 2.2$) et CAND ($pH_{pzc} = 2.59$) il semble clair que les deux matériaux ont un caractère acide.
- L'étude a porté sur l'élimination du bleu de méthylène par les différents charbons actifs en fonction des différents facteurs susceptibles d'affecter le rendement de cette réaction comme la température, temps de contact, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, et la concentration de la molécule adsorbée montre que :
 - La dose optimale de charbon actif préparé à partir de noyaux de datte (10g/L) est supérieure à celle de charbon préparé à partir de noyaux d'olives (8g/L) donc le CANO économiquement plus efficace.
 - Le temps d'équilibre est rapidement atteint (30min) pour le CANO par rapport au temps d'équilibre de CAND (60min).
 - La température a un effet différent pour les deux charbons actifs dans lequel défavorise le phénomène d'adsorption pour le CAND par contre elle favorise l'adsorption avec le CANO.

D'après les résultats des chercheurs et ces conclusions on peut choisir le charbon actif à base de noyaux d'olives pour le traitement des eaux colorées par le colorant « bleu de méthylène » car il est meilleur de point de vue économique (la dose optimale de CANO est inférieure de celle de CAND) et aussi par rapport au temps de contact il nous permet de gagner du temps (le temps d'équilibre de phénomène d'adsorption avec le CANO est inférieur de temps d'équilibre pour l'adsorbant CAND).

Références bibliographiques

1. H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35 (2005) 219–238.
2. Boukary, Sawadogo. —Traitement Des Eaux Usées Industrielles Par Des Procédés Membranaires Sous Climat Sahélien : Cas Des Eaux Usées de Brasserie Au Burkina Faso Boukary Sawadogo To Cite This Version : HAL Id : Tel-02071743, 177p. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02071743>. 2019
3. F. Rodriguez-Reinoso, Carbon, , 36, 159 The role of carbon materials in heterogeneous catalysis 1998
4. Anen Guedidi. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Chimie organique. Université de Tunis El Manar, 2015.
5. Some intriguing items in the history of adsorption H. Kayser, Wied. Ann. Der Phys., , 14, 451. Colin, Encyclopedia of 20th century technology vol. 1, 2005, Routledge, New-York livre 1881
6. <http://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm>.
7. M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté Des Science. (2002)
8. C, Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, Carbon 42 (2004) 83–94
9. E. Ayranci, O. Duman, Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. J Hazard Mater. B136 (2006), 542–552.
10. COOKSON J.T. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption. (1978).
11. Handbook. Edited by CHEREMISINOFF P.N. and ELLERBUSH F. Ann Arbor Science-USA, 7, 241-279 p.
12. MATTSON J.S. et H.B. MARK (1971). Activated carbon surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, Inc. New York, 237 p
13. DUBININ M.M. (1955).
14. porosity of adsorbents, UspekkiKhim, 24, 3 p
15. DE LAAT J. Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grain – Interaction entre les processus d'adsorption et de

- biodégradation. Thèse de l'université de Poitiers, France (1988),.
16. BOEHM H.P. Chemical identification of surface groups, in *Advances in Catalysis*. ELEYS D.D., PINES H., WEISZ Eds. Academic press News-York, 16, 179-274 p. (1966).
 17. Nicolas KANIA, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau ; Thèse de Doctorat d'université d'Artois, 2010.
 18. Ozdemira, I., Şahina, M., Orhan, R., Erdem M., Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation, *Fuel. Process. Technol.*, 2014, 125, 200-205.
 19. Gregg, S.J., Sing, K.S. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London
 20. M.ABD. Slasli (2002), *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approche théorique et expérimentale*, Thèse de Docteur ès Sciences chimie-Physique de l'Université de Namur (NEUCHÂTELL).
 21. K. Willeke; S.A. Grinshpun; V. Ulevicius; S. Terzieva; J. Donnelly; S. Stewart, A. Juozaitis (1995), Microbial stress, bounce and re-aerosolization in bioaerosol samplers, *Journal of Aerosol Sciences* 26(1), S883-S884.
 22. H.F. Stoeckli (1990), Microporous carbons and their characterization: the present state of the art, *Carbon* 28(1), 1-6.
 23. N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, *Mémoire de Magister En Chimie*, Université Mentouri de Constantine. (2007).
 24. Belaid Ouahiba, Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah – Ouargla, 2017
 25. Hanen Guedidi, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, thèse de l'Université de Grenoble Alpes en Chimie organique, 2015.

26. M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté Des Science. (2002)
27. C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, J.P. Bellat. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam J. Anal. Appl. Pyrolysis 82(2008)70–77.
28. Stéphane Madrau, Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression, Thèse de Doctorat de l'institut National Polytechnique de Lorraine, 1999
29. BOUDIA Rabia 2021 étude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active université djillali liabes faculté des sciences exactes sidi bel Abbes.
30. Kania. 2010. —Utilisations de Charbons Actifs Dans Des Procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et Des Procédés de Catalyse Dans l'eau.
31. S. Degrémont, Mémento technique de l'eau, Edition du cinquantenaire. 2 (1989).
32. Nora SEDIRA MEMOIRE Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER En chimie physique et analytique Option : Environnement et traitement des eaux Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes
33. Abdellah Talidi, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V AGDAL, 2006. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée.
34. Sedira, Nora. 2013. —_ Etude de l'adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu de Noyaux de Dattes'. Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013), p. 32, 36, 45.
35. Crowell, A.D. 1997. —Evaluation of Inorganic Adsorbents for the Removal of Problematic Textile Dyes and Pesticides,. Water Sci. Technol., 173–80.
36. Bechki, Mohammed Khaled. 2019. —Préparation et Caractérisation Du Charbon Actif à Partir Des Noyaux Du Palmier Dattier et Des Coquilles Des Noix.
37. Brunauer S., et al : J. Am. Chem. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases Soc.;Vol. 62. (1923)
38. International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem.,57,4, 603-619, 1985
39. Zabab N., Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des alumine silicates naturelles traités. Thèse de Magister. Université de Annaba

40. H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 (2007) 191-199.
41. M. A. Ahmad, N. K. Rahman. Equilibrium, Kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 170 (2011)154-161.
42. S. Dawood, T. K. Sen. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic , kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 46 (2012) 1933-1946.
43. S. Zhu, N. Yang, D. Zhang, Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) modification of activated carbon for copper ions removal. *Mater Chem Phys* 113 (2009) 784-789
44. G.G. Stavropoulos, P. Samaras, G.P. Sakellaropoulos, *Journal of hazardous materials* 151(2008) 414-421.
45. F. Bouchemal, S. Achour, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre, *Larhyss Journal* 6 (2007) 81-89
46. H. Agoud, K. Belattef, Elimination d'un colorant textile basique par adsorption sur le tuf de Tinebdar. Mémoire de Master en Chimie, Université A. Mirade Béjaia, 2015.
47. Z.Carmen,S.Daniela, 2012 .Textile Organic Dyes-Characteristics, Polluting Effects and Separation /Elimination Procedures from Industrial Effluents-A Critical Overview, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update, Edition Dr.TomaszPuzyn)55-87
48. G. Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile 1982.
49. R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson Paris, 1995.
50. DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
51. HUNGER K. (2003). Industrial dyes: chemistry, properties, applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 660 p.
52. Z. Meçabih, S. Kacimi, B. Bouchikhi, *Revue des Sciences de l'Eau*, 19 (1) (2006).
53. Guivarch E, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, université de Marne-la-Vallée, 2004.
54. BARKA N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté. Thèse de doctorat, université Ibn Zohr. Agadir, Maroc.

55. SAMIHA HAMMAMI 2008 THÈSE pour obtenir le grade de Docteur Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels Université Paris-Est et Tunis El Manar
56. Larbi F, Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, thèse de magister, université d'Oran ,2008.
57. Ben Mansour H., Chekir-Ghedira L. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Article in Revue Des Sciences De L'Eau 24, (3), 209–238.
58. MEKHALEF BENHAFSA Fouad 2019 THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants. UNIVERSITE DJILLALI LIABES - SIDI BEL ABBES
59. Benaouida M A, Etude par diffraction RX de métallo dentâtes D'organoligands chromogènes, Mémoire de magister, option de cristallographie, université de Constantine, 2010.
60. Zollinger H., Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, 1991.
61. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau –Erudit <https://www.erudit.org/revue/rseau/2011/v24/n3/1006453ar.html%3Fvue%3Dresume>
62. Manahan S E, Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A. Lewis Publisher, 1994.
63. Cooper P, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists.oxford: Aden Press, 1995.
64. Partie 4 dangers pour l'environnement Unece https://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev01/French/04f_partie4.pdf
65. Ganesh R, Fate of azo dye in sludges. Th: Chim: Virginia polytechnic institute and state university, p193, 1992.

66. NAMANE A., A. MEKARZIA, K. BENRACHEDI, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA et A. HELLAL (2005). Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . *J. of hazard. Mater.*, 119. 189-194
67. TAYLOR J.S., E.P. JACOBS (1996). *Water treatment membrane processes*, Mc Graw-Hill, New York, 9.1- 9.70 p
68. GROSCLAUDE G. (1999). *L'eau : tome II, usages et polluants*. INRA, Paris, France, 154 p.
69. AL-KDASI A., A. IDRIS, K. SAED et C.T. GUAN (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes. *Rev. Glob. Nest : the Int. J.*, 6, 222-230.
70. ABDOU M. A, A.H. KONSOWA et M.E. OSSMAN (2008). Fuzzy-Based Simulation Model for Decolorization of Industrial Waste Water. *J. of App. Sci. Res.*, Vol. 4, 178-187.
71. Galindo C. Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂. Thèse de doctorat, n° 98 MULH 0520, Université de Mulhouse, France. (1998).
72. Venkat S. Mane, P.V. Vijay Babu. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination* 273 (2011) 321–329.
73. R. Kumar , M.A. Barakat. Decolorization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal* 226 (2013) 377–383.
74. Namane, A., A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, and A. Hellal.. —Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon Made from Coffee Grounds by Chemical 2005
75. Activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . *Journal of Hazardous Materials* 119 (1–3): 189–94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.006>
76. M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria* 317 (2012) 9-14.
77. Abdelbaki, Reffas.. —Étude De L'Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café. *Development* 134 (4): 635–46. 2010
78. Altenor, Sandro, Betty Carene, Evens Emmanuel, Jacques Lambert, Jean-jacques Ehrhardt, and Sarra Gaspard. 2009. —Adsorption Studies of Methylene Blue and

- Phenol onto Vetiver Roots Activated Carbon Prepared by Chemical Activation|| 165: 1029–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.133>.
79. Ch.chitour. Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide, volume 2 (1992).
80. M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352–361
81. Mamane, Ousmaila Sanda, Adamou Zanguina, Ibrahim Daou, Ibrahim Natatou, *Journal De, and Société Ouest-africaine De Chimie*. —Préparation et Caractérisation de Charbons Actifs à Base de Coques de Noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana,|| 59–67. 2016.
82. Sekirifa.. —Étude Des Propriétés Adsorbantes Des Charbons Activés Issus Des Noyaux de Dattes. Application Au Traitement d’effluents Aqueux2013.
83. Mamane, Ousmaila Sanda, Adamou Zanguina, Ibrahim Daou, Ibrahim Natatou, *Journal De, and Société Ouest-africaine De Chimie*. —Préparation et Caractérisation de Charbons Actifs à Base de Coques de Noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana,|| 59–67. 2016.
84. J. Sequetto, Priscila L, Tânia T De Oliveira, Vanessa J De Mello, Marcelo R Costa, A Marcelo, and Liovando M Costa.. —Biointerface Research in Applied Chemistry|| 6 (1): 1019–25. 2016
85. . Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 237-242.
86. Benamraoui, Faouzia. —Elimination Des Colorants Cationiques Par Des Charbons Actifs Synthétisés à Partir Des Résidus de l’agriculture.|| *Magister*, 103. <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/473>. 2014.
87. B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
88. AARFANE A., SALHI A., EL KRATI M., TAHIRI S., MONKADE M., LHADI E.K., BENSITEL M. (2014). Etude cinétique et thermodynamique de l’adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers, *Journal of Materials and Environmental Science*, 5, 1927-1939.

89. B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994
90. BELAID K.D., KACHA S.. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Journal of Water Science*, 24:2, , 131- 144. (2011)

Résumé

La décoloration des eaux colorées a fait l'objet de très nombreuses études afin d'éliminer ou de récupérer ces composés. Toutefois, l'adsorption demeure la technique classique la plus préconisée en raison de sa simplicité, son efficacité, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût. Notre modeste travail théorique est visé à comparer l'effet de deux types de charbon actif: le premier à base de noyaux de dattes et le deuxième à partir de noyaux d'olive sur la décoloration des eaux contaminées avec le bleu de méthylène. Cette comparaison a été faite sur la base de travaux antérieurs.

Mots clés : adsorption, colorant, charbon actif, noyaux de dattes, noyaux d'olives.

Abstract

The discoloration of water has been the subject of numerous studies in order to eliminate or recover these compounds. However, adsorption remains the most recommended conventional technique because of its simplicity, efficiency and ease of use. Our modest theoretical work is aimed at comparing the effect of two types of activated carbon, the first based on date stones and the second from olive stones on the discoloration of water contaminated with methylene blue. This comparison was made on the basis of previous work.

Key words: adsorption, colorant, activated carbon, date stones, olive stones.

ملخص

لقد كان تلون المياه موضوع دراسات عديدة من أجل التخلص من هذه المركبات أو استعادتها، إلا أن تقنية الامتصاص تظل هي الأسلوب التقليدي الموصى به نظراً لبساطته وكفاءته وسهولة استخدامه وتكلفته المنخفضة. يهدف عملنا النظري المتواضع إلى مقارنة تأثير نوعين من الكربون المنشط، الأول يعتمد على نواه التمر والثاني من نواه الزيتون على تنقيه المياه الملوثة بأزرق الميثيلين. تم إجراء المقارنة على أساس الأعمال السابقة.

الكلمات المفتاحية: الامتصاص، التلوين، الكربون المنشط، نواه التمر، نواه الزيتون.