

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA -
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET DES SCIENCES DE LA TERRE
DEPARTEMENT DE BIOLOGIE



Réf :/UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/2017

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : SNV Filière : Sciences Biologiques
Spécialité : Eau santé et environnement

Présenté par :

M^{lle} MAMERI Imane

Thème

*Etude d'adsorption du rouge congo sur charbon actif
préparé à partir des noyaux de jujube*

Soutenu le : 01/07/2017

Devant le jury composé de :

Nom et prénom	Grade		
M ^r TAFER. M	MAA	Uni.deBouira	Président
M ^r MOUNI.L	MCA	Uni.de Bouira	Promoteur
M ^{me} BOUCHELKIA.N	Doctorante	Uni.de Bouira	Co-promotrice
M ^{me} AIMEUR.N	MAA	Uni.de Bouira	Examinatrice

Année Universitaire : 2016/2017

DÉDICACE

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, Grâce à DIEU tout puissant, je dédie cemoeste mémoire de master:

*A mon très cher Père Mohamed et ma mère Mahdia
Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.*

A ma petite cher sœur sirine.

A mes très chers frères Anis et Mohiédine.

A toute ma famille.

A tout les gens que j'aime et qui m'aime.

MAMERI Imane

REMERCIEMENT

Je remercie tout d'abord DIEU le tout puissant de me avoir donné la volonté, le courage et la patience pour réaliser ce travail.

Un remerciement pour Madame: BOUCHALKIAN et monsieur MOUNIL pour avoir dirigé mon projet de fin d'étude.

Et à Madame BOUTARANE.S pour son aide.

Tous les travailleurs de laboratoire de recherche et de département de biologie de l'université de BOUIRA.

En fin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou De loin, au bon déroulement de mon travail.

Merci à tous pour leurs aides et leurs amitiés.

MAMERI Imane

TABLE DES MATIÈRES

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

SYNTHESE Bibliographique

Chapitre I. Généralités sur les colorants synthétiques

I-1. Introduction.....	2
I-2. Structure chimique des colorants.....	2
I-2.1. Le groupement chromophore.....	2
I-2.2. Le groupement auxochrome.....	2
I-3. La classification des colorants.....	3
I-3.1. Classification technique.....	3
I-3.1.1. Les colorants naturels.....	3
I-3.1.2. Les colorants synthétiques.....	3
I-3.2. Classification chimique.....	4
I-3.2.1. Colorants azoïques.....	4
I-3.3. Classification tinctoriale.....	4
I-4. Application des Colorants.....	4
I-5. Aspect toxicologique.....	5
I-5.1. Toxicité et impact environnemental.....	5
I-5.2. Toxicité sur la santé humaine.....	5
I-6. Traitement des colorants.....	5
I-6.1. Méthodes physico-chimiques.....	6
I-6.1.1. La coagulation/floculation/séparation.....	6
I-6.2. Procédé biologique.....	6
I-6.3. Procédé physique.....	6
I-6.3.1. Adsorption.....	6
I-6.3.1.1. Adsorption sur charbon actif.....	7
I-6.3.2. La filtration sur membrane.....	7
I-6.4. Procédés chimiques.....	7

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre II. Généralités sur le phénomène d'adsorption

II-1. Introduction	8
II-2.Type de processus d'adsorption.....	8
II-2.1.Adsorption chimique.....	8
II-2.2.Adsorption physique.....	8
II-3.Le mécanisme d'adsorption	8
II-4.Facteurs influençant sur l'équilibre d'adsorption	9
II-5.Isotherme d'adsorption.....	9
II-5.1. La classification des isothermes d'adsorption.....	9
II-5.2.La modélisation des isothermes d'adsorption.....	11
II-5.2.1.Isotherme de Langmuir.....	11
II-5.2.2.Isotherme de Freundlich.....	11
II-6. Cinétique d'adsorption.....	12

Chapitre III. Généralités sur le charbon actif

III-1.Introduction.....	13
III-2. Les étapes de préparation de charbon actif.....	13
III-2.1. La carbonisation du précurseur.....	13
III-2.2. L'activation.....	13
III-2.2.1.L'activation physique ou gazéification.....	14
III-2.2.2.L'activation chimique.....	14
III-3.Propriétés physico-chimiques et caractérisation.....	14
III-3.1.Texture du charbon actif.....	14
III-3.2.Structure interne du charbon actif.....	15
III-4.Les types de charbon actif.....	15
III-4.1.Charbon actif en poudre (CAP)	15
III-4.2.Le charbon actif en grains (CAG).....	16
III-5.Utilisation du charbon actif.....	16

TABLE DES MATIÈRES

III-7.Obtention de charbon et charbon actif à partir des noyaux de jujube.....	16
III-7.1. Description botanique du <i>Zizyphus lotus</i>	16
III-7.3.Répartition géographique Dans le monde.....	17
III-7.4.Répartition géographique en Algérie.....	17
III-8. Méthodes de caractérisation du charbon actif.....	17
III-8.1.Les méthodes de caractérisation physiques.....	17
III-8.2.Les méthodes de caractérisation chimiques.....	17

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV. Caractérisation des noyaux de jujube utilisés et préparation des charbons actifs

IV.1. Caractérisation des noyaux de jujube utilisés.....	18
IV.1.1. Introduction.....	18
IV-1.2. Matériel végétal.....	18
IV-1.3.Préparation de la matière première.....	18
IV.1.4. Caractérisation des noyaux de jujube	19
IV. 1.4.1. La détermination du taux d'humidité.....	19
IV.1.4.3.Détermination la teneur en cendre.....	20
IV.1.4.3.Détermination du taux des matières volatiles	19
IV.1.4.4. Détermination du taux du carbone fixe.....	20
VI.2.Préparation des charbons actifs	21
IV-2.1.Caractérisation de charbons actifs préparés.....	22
IV-2.1.1.Analyse physico-chimiques des charbons actifs.....	22
I V-2.1.1.1. Le taux en humidité.....	22
IV-2.1.1.2. Le taux de cendre.....	22
IV-2.1.1.3.La masse volumique apparente.....	23
IV-2.1.1.4.La masse volumique réelle.....	23
IV-2.1.1. 5. Détermination du pH charge nulle	23
IV-2.1.2..Analyse spectrale	24
IV-2.1.2.1.Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	24
IV-2.1.2.2. Spectroscopie infrarouge.....	26
Conclusion.....	28

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre V : Adsorption du rouge congo sur charbon actif

V-1. Introduction.....	29
V-2. Colorant et l'adsorbant utilisés.....	29
V-3. Préparation de solution mère de colorant RC.....	30
V-3.1. La courbe d'étalonnage	30
V-4. Description des essais d'adsorption.....	31
V-5. Sélection du meilleur charbon actif pour l'adsorption du rouge congo.....	31
V-5.1. Choix selon la température de carbonisation	31
V-5.2. Choix selon la pureté de l'acide sulfurique.....	32
V-6. Influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption	32
V-6.1. effet de la concentration initiale et du temps de contact	32
V-6.2. Effet de pH initial de la solution sur adsorption.....	34
V-6.3. Effet de la concentration initiale d'adsorbant	35
V-6.4. Effet de la taille des particules (la granulométrie).....	36
V-7. La modélisation de la cinétique d'adsorption.....	36
V-7.1. Le modèle pseudo 1 ^{er} ordre.....	36
V-7.2. Le modèle pseudo 2 ^{eme} ordre.....	37
V-8. Isothermes d'adsorption du Rouge Congo.....	38
V-8.1. L'isotherme de Freundlich	40
V-8.2. L'isotherme de Langmuir	41
Conclusion.....	42
Conclusion générale.....	43
Références bibliographiques	
Résumé	

TABLE DES MATIÈRES

LISTE S DES TABLEAUX

Tableaux	Titres	pages
	<i>Chapitre I : Généralités sur les colorants</i>	
I.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	2
	<i>Chapitre III : Généralité sur le charbon actif</i>	
III.1	Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC	15
	<i>Chapitre IV : Caractérisation des noyaux de jujube utilisés et préparation des charbons actifs</i>	
IV .1	Les caractéristiques du jujube étudié	20
IV.2	Caractéristiques des charbons actifs préparés.	23
IV.3	pH charge nulle des charbons actifs étudiés.	24
IV.4	Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des différents Charbons	28
	<i>Chapitre V : adsorption sur charbon actif</i>	
V.1	Quelques caractéristiques de colorants (adsorbats)	29
V.2	La quantité adsorbé de RC sur les 3 charbons actifs (C1, C2, C3).	31
V.3	La quantité adsorbé de RC sur les 3 charbons actifs (C4 , C5 ,C6).	32
V.4	Effet de la granulométrie sur l'élimination du RC($C_{RC} = 20$ mg/L , $t = 300$ min ; $m_{\text{charbon actif}} = 0,1$ g/L et pH = 7).	36
V.5	Paramètres cinétiques pour l'adsorption de RC sur le C6 et CC aux diverses concentrations (modèle premier ordre).	37
V.6	Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour le charbon actif préparé C6 et le charbon commercial CC.	38

LISTE DES FIGURES

Figures	TITRES	Pages
	Chapitre II : Généralité sur adsorption	
II.1	Le mécanisme d'adsorption.	9
II.2	Les quartes types d'isotherme d'adsorption.	10
	Chapitre III : Généralité sur charbon actif	
III.1	Représentation schématique des différents types de pores.	14
III.2	Représentation d'un modèle d'USB(a) et d'une microstructure de charbon actif (b).	15
III.3	fruit de <i>Jujubier lotus</i>	17
	Chapitre IV : Caractérisation des noyaux de jujube utilisés et préparation des charbons actifs	
IV.1	Aire de répartition du <i>zizyphus lotus</i> L en Algérie	18
IV.2	Différentes parties du fruit du <i>Zizyphus lotus</i>	18
IV.3	Le dispositif d'activation chimique de charbon.	21
IV.4	pH charge nulle des charbons actifs étudiés.	24
IV.5	Diagramme de diffraction des rayons X des 6charbons préparés	25
IV.6	Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CC.	26
IV.7	Diagramme de spectroscopie infrarouge du charbon actif préparé et le charbon commercial.	26
	Chapitre V : adsorption de colorant sur charbon actif	
V.1	La solution mère de colorant rouge Congo 50mg/l.	30
V.2	Courbe d'étalonnage du RG testé	31
V.3	Effet de la concentration initiale du colorant et du temps de contact sur la quantité du RC adsorbée sur la C6. ($m_{C6} = 1g/L$, $pH=7$)	33
V.4	Effet de la concentration initiale du colorant et du temps de contact sur la quantité du RC adsorbée sur la CC. ($m_{C6} = 1g/L$, $pH=7$)	33
V.5	Effet du pH sur le taux d'élimination du RC ($C_{RC}=20 mg/L$; $m_{charbon\ actif} = 1 g/L$; $t = 300 min$).	34
V.6	Effet de la concentration de l'adsorbant sur le taux d'élimination du RC ($C_{RC} = 20 mg/L$; $t = 300 min$; et $pH = 7$).	35
V.7	Représentation graphique du modèle de pseudo-premier ordre de C6,CC.	36
V.8	Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordreC6 et CC	37
V.9	Adsorption isotherme du C6 et CC.	39
V.10	Isotherme de Freundlich de rouge Congo sur charbon actif préparé C6	39
V.11	Isotherme de Freundlich de rouge congo sur charbon actif commercial	40
V.12	Isotherme de Langmuir de rouge Congo sur charbon actif préparé C6.	40
V.13	Isotherme de Langmuir de rouge Congo sur charbon actif commercial.	40

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

CA : Charbon actif

CAP : Charbon actif en poudre

CAG : Charbon actif en grain

RC :Rouge congo

C6 :Charbon activé avec de H_2SO_4 à 70% pure à une température de carbonisation 500C°

CC : Charbon commercial

DRX : Diffraction de rayon X

IR : Infra rouge

pH : Potentiel d'hydrogène

pH_{PZC} : Potentiel d'hydrogéné au point de charge zéro

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est beaucoup plus qu'un simple besoin humain. Elle représente un élément essentiel et irremplaçable pour assurer la continuité de la vie des êtres vivants. L'eau est liée de façon intrinsèque aux droits humains fondamentaux, tels que le droit à la vie, à la nourriture et à la santé [1].

En effet l'eau est menacée par une pollution diffuse et multiforme aggravée par le progrès dans le bien être de l'homme, une industrialisation sauvage et une démographie galopante. Dans l'environnement aquatique, sont détectés de nombreux et nouveaux composés dangereux et toxiques [2]. Cette pollution est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé et particulièrement ceux du textile qui rejettent dans les écosystèmes aquatiques des sous-produits colorés [3]. La présence des colorants dans les rejets textiles est responsable de la pollution une fois ils sont évacués dans l'environnement. Les rejets des effluents colorés dans la nature sont non seulement désagréable pour l'environnement mais aussi affecte beaucoup de cycles biologiques, ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [4]. Il existe à l'heure actuelle une vaste gamme de technologies de dépollution de l'eau (physique, chimique et biologique) dont l'adsorption de molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace [5].

L'objectif de ce travail est d'étudier les performances des charbons actifs préparés à partir d'une biomasse locale, les noyaux de jujube (*Zizyphus lotus L*) et son application dans l'élimination par adsorption d'un colorant anionique connu pour sa toxicité qui est le Rouge Congo (RG) contenu dans l'eau. Ce travail se compose de deux grandes parties. La première partie est « la Synthèse bibliographique » subdivisée en trois principaux chapitres portant dans le 1^{er} chapitre des généralités sur les colorants. Le deuxième chapitre décrit le phénomène d'adsorption et le dernier traite le charbon actif. La deuxième grande partie nommée « étude expérimentale » dans laquelle sont présentés les résultats relatifs à:

- La préparation et la caractérisation du matériau utilisé et du charbon actif.
- Les essais d'adsorption de rouge Congo sur le charbon actif.

Enfin le manuscrit se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

I-1.Introduction

De tout temps, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration, de l'artisanat ou de la teinturerie. L'homme a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales pour améliorer l'esthétique de leur vie quotidienne [6].

Un colorant est défini comme étant un produit, d'origine naturelle ou synthétique, capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes [7]. Il interagit avec le milieu dans lequel il est introduit et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant.

Le colorant possède deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression. Il absorbe une partie du spectre lumineux dans le visible (de 380 à 750 nm). Cette absorption est favorisée par leur structure chimique comprenant des groupements chromophores (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) pour la couleur, et des groupements auxochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer [8].

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles date de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [9].

I-2.Structure chimique des colorants

La détermination des propriétés colorantes des composés organiques basés sur la structure chimique. Le groupement chromophore et auxochrome sont les deux parties qui constituent la molécule de colorant.

I-2.1.Le groupement chromophore : ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une adsorption dans l'ultraviolet.

I-2.2.Le groupement auxochrome : Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support

Tableau. I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité [10].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes Groupes donneurs d'électrons
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

I-3.La classification des colorants

Depuis la découverte de la mauvéine par Perkin en 1958. De très nombreux colorants ont été élaborés, plus de 10 000 en production industrielles. Il a donc été nécessaire d'avoir des systèmes de leur classification. Les classifications les plus rencontrées dans les industries textiles se sont basées sur [11] :

I-3.1. Classification technique

Cette classification concerne généralement les colorants utilisés dans l'industrie textile. On peut les classer en deux catégories suivant leur origine :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

I-3.1.1.Les colorants naturel

Un colorant naturel, comme sont nom l'indique, est une substance colorée issue d'un produit naturel, minéral, végétal ou animal. Les plus connus sont les chlorophylles qui donnent la couleur verte, la betterave rouge, la riboflavine donne aux beurres et margarine la couleur jaune. Du fait de leur cherté, ils ne sont plus utilisés dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche, très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes

I-3.1.2.Les colorants synthétiques

Ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels.

I-3.2. Classification chimique

Ce type de classification est défini par la nature du groupe chromophore. On distingue plusieurs classes dont la plus importante est représentée par les colorants azoïques.

I-3.2.1. Colorants azoïques

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 répondue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [12].

I-3.3. Classification tinctoriale

Le classement des colorants selon leur structure tinctoriale repose sur la nature des groupements auxochromes. Il renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour diverses fibres et sur la nature de sa fixation [13].

-Dispersés: Insolubles dans l'eau (il faut leur ajouter un agent dispersant), ces colorants teignent les fibres synthétiques et ont une bonne solidité au lavage.

-Directs: a condition d'ajouter une grande quantité de sel dans la solution, ces colorants teignent les fibres cellulosiques, le coton, la viscose et ont une solidité moyenne au lavage.)

-De cuve: Préparés à l'aide de produits chimiques pour les rendre solubles, ces colorants teignent le coton et la viscose (teintes ternes) et sont très résistants au lavage

-Acides: Nécessitant une solution de coloration acide pour se fixer, ces colorants teignent la laine, le nylon, la soie et sont d'une excellente solidité au lavage.

-Cationiques: ce sont des sels d'amine qui se lient avec les sites anioniques des fibres. Très tâchant, ces colorants teignent solidement l'acrylique, le nylon, le polyester et demandent une solution neutre [14].

I-4. Application des Colorants

Les colorants ont plusieurs utilisations dans différents domaines et secteurs, dont voici quelques-unes essentielles:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres/ - Teinture du cuir et des fourrures/ - Teinture du papier et du parchemin/ - Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments/ - Colorants pour l'impression des

papiers peints/ - Préparation des encres/ - Colorations des denrées alimentaires/ Industrie de peinture/ - Industrie de plasturgie/ - Dans l'industrie pharmaceutique [15].

I-5.Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I-5.1.Toxicité et impact environnemental

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, peut provoquer la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [16].

I-5.2.Toxicité sur la santé humaine

Les colorants synthétiques sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Les colorants de synthèse entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [17].

I-6.Traitement des colorants

Les eaux usées colorées proviennent majoritairement de rejets des industries textiles, cosmétiques et de la papeterie [18]. Les colorants rejetés sont saturés en polluants organiques et présentent de forts taux de DCO (demande chimique en oxygène). Ils sont également difficiles à dégrader et risquent de s'accumuler dans le milieu naturel ou ils constituent une menace sérieuse pour l'homme et son environnement, conduisant ainsi à la nécessité de développer des méthodes permettant de les dégrader. Plusieurs méthodes physico-chimiques ont été proposées à cet effet [19].

I-6.1.Méthodes physico-chimiques

Le traitement physico-chimique de l'eau est souvent une étape intermédiaire, suivie la plupart du temps par un traitement biologique. Dans le cas du traitement des eaux chargées de colorants, ce type de traitement ne fait que concentrer ces colorants, ce qui est considéré comme un transfert de pollution, puisque les molécules ne sont pas détruites [20-21].

I-6.1.1. La coagulation/floculation/séparation

Le processus de coagulation/floculation est un procédé appliqué couramment dans le traitement des eaux usées de l'industrie textile. Parmi les coagulants et floculant les plus utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floes, le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$... ,Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation[22, 23,24].

I-6.2.Procédé biologique

Ce traitement permet d'éliminer les polluants dissous tel que les colorants. Il fait appel à des populations de micro-organismes capables de consommer ces derniers en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène). Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO_2 et de H_2O , soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile sont résistants à la biodégradation [22].

I-6.3.Procédé physique

Les traitements physiques (procédés membranaires, charbons actifs) peuvent être efficaces mais ne font que transférer une pollution sans l'éliminer [25].

1-6.3.1. Adsorption

L'adsorption est un processus de séparation au cours duquel une molécule de fluide vient se fixer sur un matériau solide poreux appelé adsorbant. Elle représente actuellement une des techniques les plus utilisées dans la dépollution des eaux .La séparation est basée sur une adsorption sélectif des polluants (adsorbats)[26].

I-6.3.1.1. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif peut être utilisé pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. [27]. Le charbon activé élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface, La fixation des impuretés dépend de la grosseur des pores de charbon actif. Ainsi, certaines molécules ne peuvent pas être adsorbées par des pores de trop petites tailles par rapport à leur grosseur [28].

I.6.3.2. La filtration sur membrane

La filtration sur membrane est un procédé de séparation physique. Cette opération, qui se déroule en phase liquide, a pour objet de purifier, concentrer ou fractionner des espèces dissoutes ou en suspension dans un solvant par passage au travers d'une membrane. À l'issue de cette opération, nous obtenons d'une part le retentât, également appelé concentrât, qui est composé des molécules et/ou des particules retenues par la membrane, et d'autre part le perméat [29]. Les membranes de filtration (osmose inverse OI, nanofiltration NF, ultrafiltration UF, microfiltration MF) sont des membranes semi-perméables (perméables) qui permettent la rétention de solutés ou de particules contenues dans un solvant [30]. La nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [20].

I.6.4. Procédés chimiques

Ce type de technique est appliqué en général lorsque les procédés biologiques sont inefficaces. Elle est appliquée pour des polluantes fortes concentrations, toxiques et non biodégradables. Nous distinguons deux types de traitements chimiques: oxydation chimique classique et oxydation avancée. La première est basée sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Et la deuxième intervient lorsque la première est inefficace, elle consiste à générer des espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques. ces derniers sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques ou organométalliques.

De nos jours, la combinaison de deux ou plusieurs techniques opératoires, en se servant des progrès scientifiques permettant une bonne commande du procédé, est devenue une alternative intéressante [31].

II-1.Introduction

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés [32]. L'adsorption est un procédé de séparation par lequel certains composants d'une phase (adsorbat) sont fixés à la surface d'un adsorbant solide par des liaisons chimiques ou physiques [33]. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide [34].

II-2.Les types de processus d'adsorption

Selon les forces intervenant entre la molécule de l'adsorbat et la surface de l'adsorption, on distingue en général deux types d'adsorption [35] :

II-2.1. Chimisorption

Qui met en jeu la formation de liaisons chimiques, ce qui suppose que la chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeur des chaleurs de réaction (200 à 400 kJ/mol). Ce type d'adsorption est généralement irréversible et se manifeste en une seule couche (monocouche) [36-37].

II-2.2. Physisorption

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible [38-39].

II-3.Le mécanisme d'adsorption

L'adsorption se déroule principalement en quatre étapes.

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs), cette étape est lente.
- 4) Réaction d'adsorption correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérée comme immobiles. Cette étape est très rapide [40].

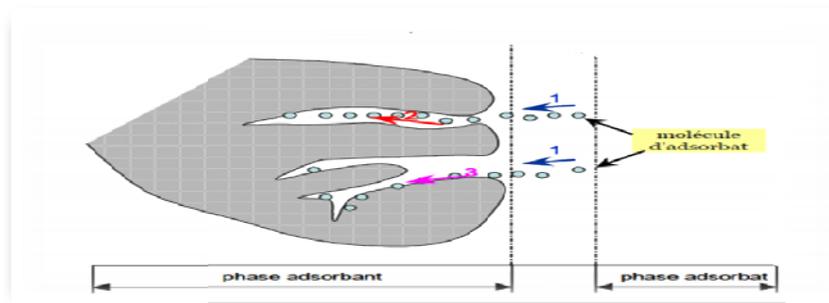


Figure II.1 : Le mécanisme d'adsorption [40].

II-4. Facteurs influençant sur l'équilibre d'adsorption

Des nombreux paramètres influencent l'équilibre d'adsorption dont les principaux sont décrits ci-après :

Facteurs liés à l'adsorbant: La nature des groupements fonctionnels, la surface spécifique, la distribution des diamètres des pores, la masse de l'adsorbant.

Facteurs liés à l'adsorbate: La solubilité de l'adsorbate, la polarité, la masse molaire; la taille des particules.

Facteurs liés aux conditions opératoires: Le pH, la température du milieu, la vitesse d'agitation du milieu réactionnel, la compétition entre les espèces présentes dans le milieu, le temps de contact entre l'adsorbate et l'adsorbant et la force ionique [41].

II-5. Isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et adsorbate [42].

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par les isothermes d'équilibre dont le but est d'indiquer la relation entre la concentration à équilibre de l'adsorbate (C_e) et la quantité adsorbée sur la surface (q_e) [43-44].

Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la fraction d'adsorbate fixée à la surface d'adsorbant et la fraction restant libre en solution. [45-46]

II-5. 1. La classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbate ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, les isothermes ont été classées en quatre classes principales selon GILES nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante) [36].

- **Classe L**

Cette isotherme est la plus fréquente, les isothermes de cette classe présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une

diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible [43].

- **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

- **Classe H**

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre adsorbant et adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [45].

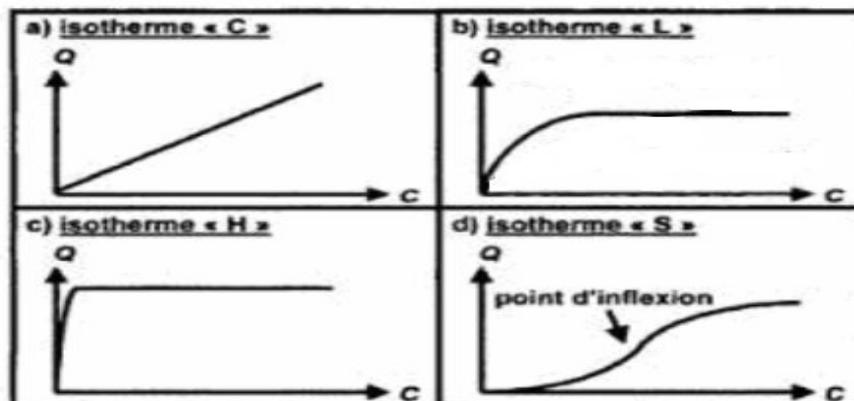


Figure .II.2: Les quatre types d'isothermes d'adsorption.[43].

II-5.2. La modalisation des isothermes d'adsorption

II-5.2.1. Isotherme de Langmuir

Isotherme de Langmuir est proposé en 1916, C'est un modèle très simple pour décrire des systèmes réels et il repose sur l'hypothèse ci-dessous [7] :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant - tous les sites sont identiques.
- chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire [7,37].
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g).

x : masse adsorbée à l'équilibre (mg).

m : masse d'adsorbant (g).

q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté ou c'est la capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$b = K_L$ constante de Langmuir $b = \frac{k_{adsorption}}{k_{desorption}}$ [47].

II-5.2.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation : $q_e = K_f \cdot (C_e)^{1/n}$

K_f et n : constantes caractéristiques.

K_f (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

$1/n$: indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface [48].

Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes:

-Adsorption en multicouche /-Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;

-Pas de capacité maximale d'adsorption /-Interaction adsorbant- adsorbé prise en compte./- Limitation en milieu dilué; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations./-Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites [49].

II-6.La cinétique d'adsorption

Afin d'examiner le mécanisme d'adsorption, les modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second ordre sont utilisés pour tester les données expérimentales dynamiques. *Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation:*

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

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

q_t (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t . k_1

k_1 : constante de vitesse de Lagergren [50].

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Le tracé $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Quand le modèle du pseudo-second ordre s'exprime selon l'équation :

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

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

q_t (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t .

K_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du 2^{ème} ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde

ordre: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ [51].

Le tracé t/q_t en fonction de t permet de déterminer les paramètres du modèle.

III-1.Introduction

Le charbon actif est un adsorbant couramment utilisé depuis des siècles dans de nombreuses applications domestiques et industrielles très efficace pour adsorber la matière organique, il permet d'éliminer les colorants et les polluants dissout [26].

Le charbon actif également appelé (charbon activé) est un matériau noir composé principalement de matière carbonée qui peut se présenter sous forme granulaire ou pulvérulente [52] structure de très grande porosité, en présentant en outre une grande diversité dans la taille et la structure des pores [53].

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé dans de nombreuses applications domestiques et industrielles notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air grâce à sa propriété de fixer les molécules sur sa surface cette propriété due à la porosité, la surface spécifique et les groupements fonctionnels [40].

III-2.Les étape de préparation de charbon actif

Tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage de matière inorganique peut servir à fabriquer des charbons actifs (CA) donc la fabrication de ce dernier passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première, Il est généralement issu de diverses origines tels que la lignite, bois [54] houille, anthracite, schistes bitumeux, noix de coco, tourbe, [53], des résidus pétroliers et végétaux [28]. La préparation des charbons actifs obéit à deux principales phases bien développées:

III-2.1. La carbonisation du précurseur

C'est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevés pour l'élimination des atomes autres que le carbone (N, H, O, S) contenus dans la matière première de manière à obtenir un produit carboné solide, avec une microporosité rudimentaire qui pourrait ensuite être développée dans les processus d'activation. Ce processus est influencé par des facteurs externes (vitesse de chauffage température finale et temps de résidence à cette température) et d'autres paramètres liés uniquement de la nature de matériau de départ principalement la décomposition thermique de ses composants chimiques,) [55].

III-2.2. L'activation

Les charbons actifs peuvent être synthétisés sous deux modes d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

III-2.2.1.L'activation physique ou gazéification

Ce procédé effectuée par injection sous pression de vapeur d'eau, de gaz carbonique ou d'air appauvri en O₂[12], à haute température entre 800 et 1000°C à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Le contrôle de la température est un paramètre important car au dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine [55].

III-2.2.2.L'activation chimique

L'activation chimique précède généralement la carbonisation du précurseur, elle consiste à imprégner le matériau avec un agent chimique, acide phosphorique[56], chlorure de zinc, d'acide sulfurique [57-58], ou d'une solution alcaline (NaOH ou KOH)[14], puis chauffé entre 400°C et 900°C. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Deux paramètres sont essentiels pour l'amélioration du volume des pores et de la distribution de la taille des pores du charbon actif, le premier est relié à la quantité d'agent chimique introduit dans le précurseur et le deuxième aux conditions opératoires de l'imprégnation (température, temps d'imprégnation). [55].

III-3.Propriétés physico-chimiques et caractérisation

III-3.1.Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), il existe trois gammes de distribution poreuse, Macropores, Mésopores, Micropores.

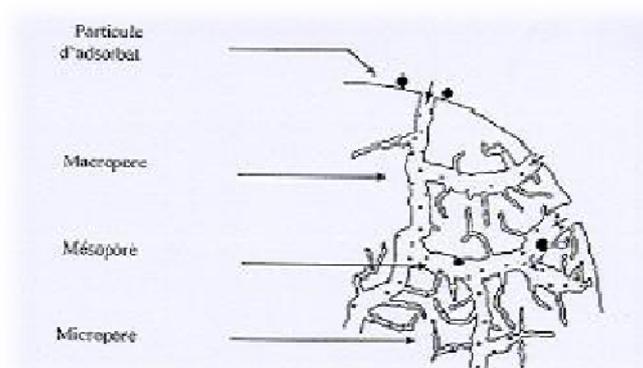


Figure III.1: Représentation schématique des différents types de pores [40].

Les pores jouent un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. [17].

Tableau III.1 : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC [40].

Type de pore	Rayon moyen	Volume poreux <i>mg/L</i>	Surface <i>m²/g</i>
Macropores	> 1000 Å	0,5 à 2	0,5 à 2
Mésopores	500-1000 Å	0,02 à 0,1	25 à 75 (5 %)
Micropores	< 18 à 20 Å	0,15 à 0,5	475 à 1425 (95 %)

III-3.2. Structure interne du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone représentant l'unité structurale de base (USB) appelée graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille [59].

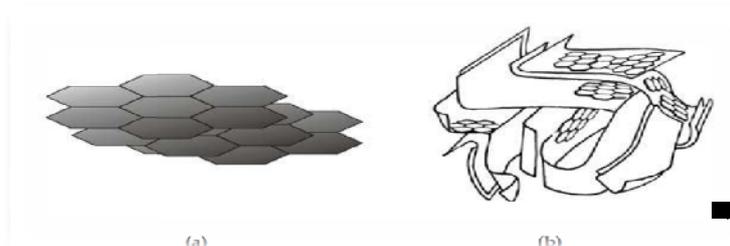


Figure III.2 : Représentation d'un modèle d'USB(a) et d'une microstructure de charbon actif (b) [59].

III-4. Les types de charbon actif

Les Charbons actifs sont sous deux formes, en poudre (CAP) et en grain (CAG) [52]

III-4.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon en poudre se présente sous forme de particules de dimension comprise entre 10 et 50 μm Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide et est le plus souvent utilisé en combinaison avec les traitements de fabrication. Il est introduit en continu dans l'eau avec les réactifs de floculation. Il se trouve inséré dans les floccs et est ensuite extrait de l'eau avec eux (boues) [53]

III-4.2. Le charbon actif en grains (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Le charbon granuleux s'utilise sous forme de lits filtrants [60].

III-5. Utilisation du charbon actif

Industrie

- ◆ Purification et catalyse pour une large gamme d'applications industrielles.
- ◆ Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).

Filtration

- ◆ Traitement de l'air dans les usines pour nettoyer les gaz d'échappement. [61]
- ◆ Traitement de l'eau potable, Purification de l'eau pour la consommation humaine dans les applications domestiques. Traitement des eaux résiduaires, abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives des eaux industrielles, des lixiviats ou des eaux résiduaires urbaines.

Protection personnelle et collective

- ◆ Production d'équipements individuels (Filtres à cigarettes) et collectifs de protection.
- ◆ Filtres utilisés dans ventilation en circuit fermé (hôte de cuisine).

Médical

- ◆ Traitement des intoxications et diverses pathologies par le charbon actif en poudre. Incorporation de tissus de charbon actif dans les pansements, les filtres à odeurs et les masques à gaz.

Chimie

- ◆ Décaféinassions du café : avec de l'eau.
- ◆ L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.
- ◆ Traitement des effluents liquides [62].

III-6. Obtention de charbon et charbon actif à partir des noyaux de jujube

III-6.1. Description botanique du *Zizyphus lotus*

Le *Zizyphus* (**jujubier**) est un arbuste fruitier, épineux appartenant à la famille des Rhamnacées cette famille des plantes dicotylédones qui comprend 900 espèces auprès de 58 genres. [63]. Communément appelé en Afrique du Nord "Sedra" [64]. Il forme des touffes de quelques mètres de diamètres pouvant atteindre 2m de haut [63]. Ses

feuilles sont courtement pétiolées. Les fleurs sont jaunes. Les fruits sont des drupes à noyaux soudés, l'endocarpe mucilagineux appelé " Nbeg". Le jujubier est peu exigeant en eau. Cet arbrisseau a une croissance très lente et commence à porter des fruits vers l'âge de 4 ans. Il peut continuer à paraître vers 20 à 25 ans. Les fruits sont cueillis parfaitement murs en septembre-octobre. C'est la période au cours de laquelle ils se détachent facilement. Il existe environ 122 espèces de ce genre. Notre étude porte sur la valorisation du *Zizyphus lotus* L [65].



Figure III.3: fruit de *Jujubier lotus* L [65].

III-6.2. Répartition géographique Dans le monde

Le genre *Zizyphus* renferme environ 122 espèces des régions tropicales et subtropicales des deux hémisphères. L'une entre elles, *Zizyphus lotus*, est spontanée dans le sud d'Espagne et du Portugal, en Sicile, en Grèce, en Algérie. On le rencontre aussi dans les steppes désertiques d'Afrique du Nord et Asie Mineure [66].

III-6.3. Répartition géographique en Algérie

Le *Zizyphus lotus* est répandu dans toute l'Algérie sauf le Tell Algéro-constantinois [67].

III-7. Méthodes de caractérisation du charbon actif

III-7.1. Les méthodes de caractérisation physiques

- ◆ Diffraction des rayons X (DRX) .
- ◆ Spectroscopie infrarouge

III-7.2. Les méthodes de caractérisation chimiques

- ◆ Détermination du pH charge point zéro (pH_{PZC}) [68-69].

IV.1. Caractérisation des noyaux de jujube utilisés *Zizyphus lotus* L

IV-1 .1.Introduction

Les noyaux de jujubes ou bien petit jujube provient de la variété appelée '*Zizyphus jujuba*' (nommé Nebka) dont l'abondance est importante dans notre pays et dont l'usage se limite souvent à la consommation alimentaire et médicinale. La carte suivante montre répartition géographique du *zizyphus lotus* en Algérie [70].

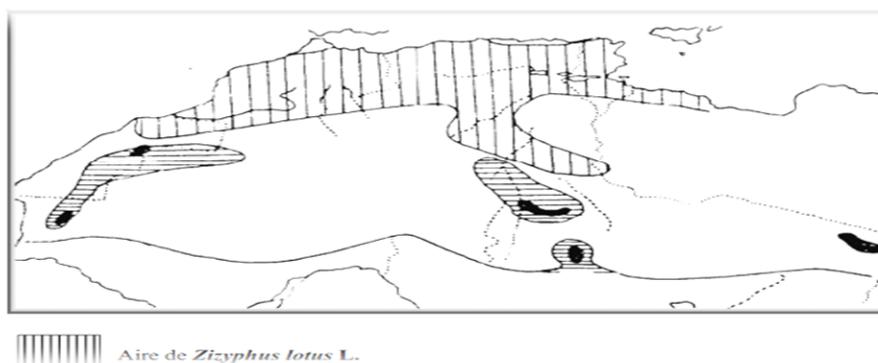


Figure IV.1: Aire de répartition du *zizyphus lotus* L en Algérie [65].

IV-1.2. Matériau végétal

Il est constitué des fruits du *Zizyphus lotus* récoltés des régions de Bouira.

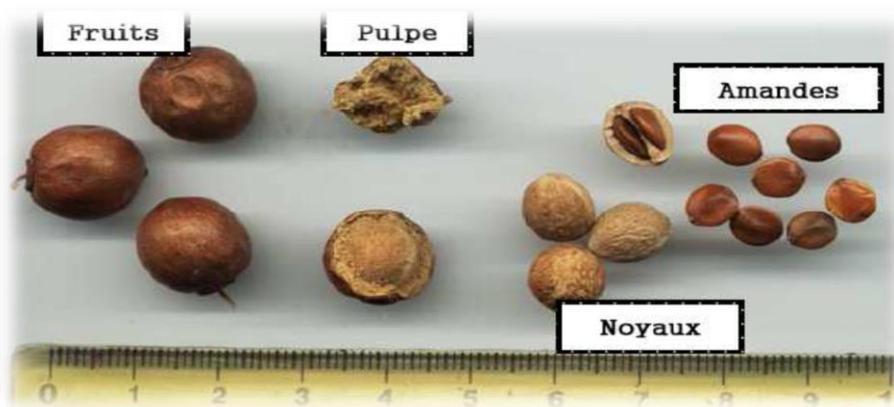


Figure IV.2. Différentes parties du fruit du *Zizyphus lotus*.

IV-1.3. Préparation de la matière première

Les noyaux de jujubes sont lavés à l'eau courante afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire puis rincés avec de l'eau distillée et séchés à 110 °C pendant 24 heures [70].

IV-1.4. Caractérisation des noyaux de jujube

IV-1.4.1. La détermination du taux d'humidité

C'est le rapport, exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans le charbon, au poids du même matériau sec. Le principe Pour déterminer la teneur en eau, On pèse 5g de noyaux de jujube qu'on introduit dans un creuset en céramique, On place ensuite l'échantillon dans une étuve à isotherme ventilée à la pression atmosphérique a une température $110 \pm 2 \text{ C}^\circ$. on a pesé la mase en fonction du temps chaque 5h jusqu'à une stabilisation de masse et on pèse de nouveau l'échantillon, Le taux d'humidité est donné par la relation :

$$H\% = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100$$

H% : taux d'humidité ou teneur en eau.

Pf : masse en g de creuset avec l'échantillon après la déshydratation.

P : masse en g de la prise d'essai après déshydratation [72].

IV-1.4.2. Détermination de la teneur en cendre

Il permet de connaître la part de matière organique qui entre dans la composition du noyau de jujube et doit être le plus bas possible. Pour déterminer le taux de cendre, on prend 5 g de l'échantillon, mis dans un creuset, est chauffé dans un four à moufle à $725 \text{ C}^\circ \pm 25 \text{ C}^\circ$ pendant 1 heure et 30 minutes. Il est ensuite refroidi dans un dessiccateur et pesé.

$$\text{Taux des matières organiques} = \frac{P_f}{P_i} * 100$$

P_i: masse en g de creuset et la matière sèche avant l'incinération.

Pf: masse en g de creuset avec les cendres [73].

IV-1.4.3. La détermination du taux des matières volatiles

L'échantillon est mis dans un creuset fermé. Il est ensuite chauffé dans un four à moufle à $925 \text{ C}^\circ \pm 25 \text{ C}^\circ$ pendant 8 minutes. Le poids initial de l'échantillon P_i et le poids final P_f sont utilisés pour la détermination du taux des matières volatiles. [58]

$$\text{Taux des matières volatiles} = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100 - \text{taux} \cdot \text{d'humidite}'$$

IV-1.4.4. Détermination du taux du carbone fixe

Taux de carbone fixe = $100\% - (\text{taux d'humidité} + \text{taux de matières volatiles} + \text{taux de cendre})$ [58]. Les caractéristiques du jujube utilisé (*zizyphus lotus L*) sont résumées dans le Tableau IV.1

Tableau IV.1 : Les caractéristiques des noyaux de jujube utilisés

La composition	le pourcentage pour le jujube utilisé
<i>taux d'humidité</i>	9.1
<i>la teneur en cendre</i>	1.09
<i>taux de matières volatiles</i>	76.45
<i>taux du carbone fixe</i>	13.33

Les résultats indiquent que les noyaux de jujube utilisés sont caractérisés par la présence d'une quantité importante des matières volatiles qui représentent le constituant majoritaire dans leur structure. La valeur obtenue pour la taux d'humidité est nettement faible 9,1%. L'élévation de la température provoque une élimination importante de la composition des noyaux de jujube (humidité et matières volatiles qui représentent à deux 85,55%). Ceci dit que ce matériau choisi est un bon précurseur pour la fabrication du charbon actif.

IV-2.Préparation des charbons actifs

La matière première utilisée dans cette étude est les noyaux de jujube (*Zizyphus Lotus L*), activés chimiquement à 200°C, par l'acide sulfurique (H_2SO_4).

Les noyaux de jujube sont lavés plusieurs fois à l'eau courante afin d'éliminer les impuretés et les poussières adhérentes, ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage assez transparente, puis rincés à l'eau distillée, séchés ensuite à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures avant de subir un broyage et un tamisage.[67,70].

Un poids de 50g du jujube broyé a été imprégné avec de l'acide sulfurique à différentes puretés et maintenu en contact à 200°C pendant 2 heures. Le dispositif d'activation utilisé est illustré dans la Figure IV.3

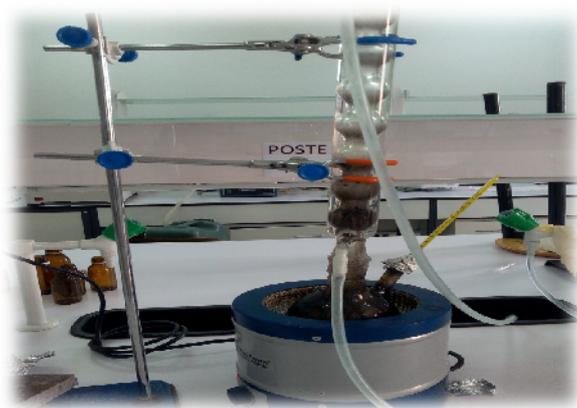


Figure IV.3: Le dispositif d'activation chimique de charbon.

Une fois l'étape d'activation achevée, le mélange a été récupéré dans un creuset en porcelaine et chauffé dans un four à moufle à une vitesse de chauffe de 10°C/min. la température finale de carbonisation varie entre 400 et 600°C. L'échantillon est maintenu à la température finale de carbonisation pendant une heure (60min). Il est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante avant d'être extrait du four et pesé. Il est ensuite lavé avec l'eau distillé et neutralisé avec du NH_4OH jusqu'à l'obtention de $pH = 7 \pm 0,5$ après filtrés.

Le charbon actif proprement dit est ensuite séché à une température 60°C pendant 24h et tamisé avec un tamis de 100 μm [74]. Nous avons préparé un ensemble de 6 charbons actifs :

- activé avec de H₂SO₄ pur à une température de carbonisation de 400°C: (C1).
- activé avec de H₂SO₄ pur à une température de carbonisation de 500°C: (C2).
- activé avec de H₂SO₄ pur à une température de carbonisation de 600°C: (C3).
- activé avec de H₂SO₄ à 20% pur à une température de carbonisation de 500°C: (C4).
- activé avec de H₂SO₄ à 50 % pur à une température de carbonisation de 500°C: (C5).
- activé avec de H₂SO₄ à 70% pur à une température de carbonisation de 500°C: (C6).
- Charbon actif commercial(CC) pour la comparaison.

IV-2.1.Caractérisation de charbons actifs préparés

IV-2.1.1.Analyse physico-chimiques des charbons actifs

IV-2.1.1.1. Le taux en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. Une masse de 0,5 g de charbon actif est mise dans un creuset et pesée avant d'être séchée à 105°C jusqu'à poids constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese.

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

$$H(\%) = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100$$

m₁ : Masse du charbon (g) avant séchage; **m₂** : Masse (m₁) après séchage à 105°C.
[73]

IV-2.1.1.2. 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 suivante:

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 :

$$\text{Le taux de cendre} = [(m_3 - m_2) / m_1] \times 100$$

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)

IV-2.1.1.3. La masse volumique apparente

Une quantité du charbon (m) est introduite dans une éprouvette graduée et tassée pendant une à deux minutes pour compacter le charbon actif. Le volume précis occupé par le charbon est déterminé (V). La masse volumique apparente est donnée

par la formule suivante [74] : $\rho_{app} = \frac{m}{V}$

IV-2.1.1.4. La masse volumique réelle

Une quantité du charbon est mise en étuve à 105°C pendant 24h. Une masse m de ce charbon est introduite dans un pycnomètre. Le volume est ensuite complété par un volume connu de méthanol.

La masse volumique réelle est calculée comme suit [74] :

$$\rho_{reel} = \frac{m}{V} \text{ tel que } V = V_{\text{pycnomètre}} - V_{\text{méthanol}}$$

Tableau IV.2: Caractéristiques des charbons actifs préparé.

Nature du charbon	C1	C2	C3	CAC	C4	C5	C6
Taux d'humidité (%)	6.14	10	12.33	11.2	3,94	4,17	4.66
Densité apparente (cm ³ /g)	0.759	0.65	0.719	0.614	0,700	0,545	0.738
Densité réel (cm ³ /g)	0.85	1.40	1.2	0.99	0,84	1,24	0.79
Taux de cendre	2.791	1.78	2.584	3.482	2,69	3,47	3.98
Volume poreux (cm ³ /g)	0.967	0.824	1.004	0,955	0,238	0,935	1.104

IV-2.1.1. 5. Détermination du pH charge nulle

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour la quelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [75] .Le pH au point de charge nulle a été déterminé pour les 7 charbons actifs. Une solution de chlorure de sodium NaCl 0.1 N a été d'abord préparée, une masse de 0,15g de chaque charbon actif est mise en contact avec un volume de 100 ml de NaCl préparé dans des flacons fermés. Agité pendant 24 heures à température ambiante, chaque échantillon est filtré et accompagné d'une mesure de pH. Le pH pour lequel il n'y a pas eu d'évolution après contact avec le charbon correspond au pH au point de charge nulle.

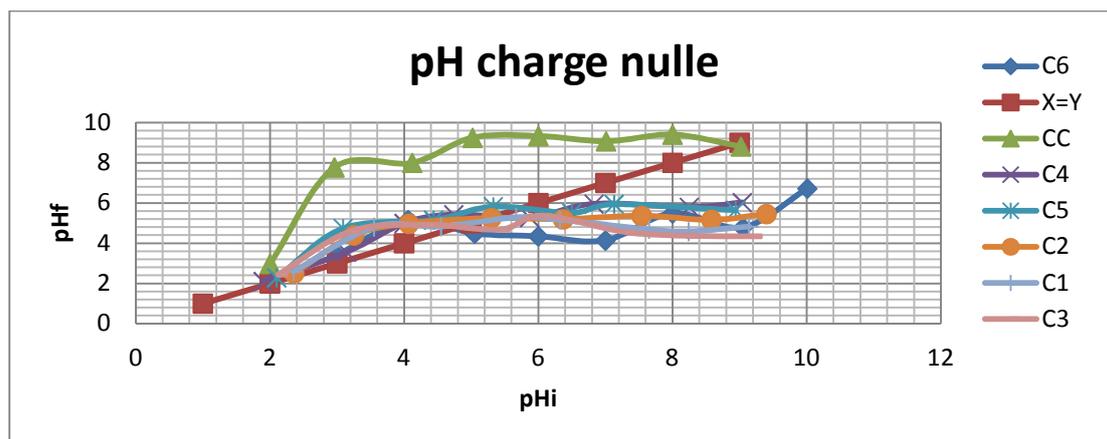


Figure IV.4 : pH charge nulle des charbons actifs étudiés.

La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} qui dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou physique), le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels [76]. Les valeurs des pH_{pzc} de différents charbons sont représentées dans le tableau IV.3

Tableau IV.3: pH charge nulle des charbons actifs étudiés.

charbon actif	C1	C2	C3	C4	C5	C6	CC
pH charge nulle	5	5,21	4.8	5.3	5.78	4.48	9.91

D'après les résultats les charbons préparés ont un caractère acide par contre le charbon commercial à un caractère basique.

IV-2.1.2..Analyse spectrale

IV-2.1.2.1.Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et amorphes présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. On analyse les échantillons par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre qui repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$ ou λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$). d: La distance inter réticulaire entre les plans diffractant. θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10 et 80°[77].

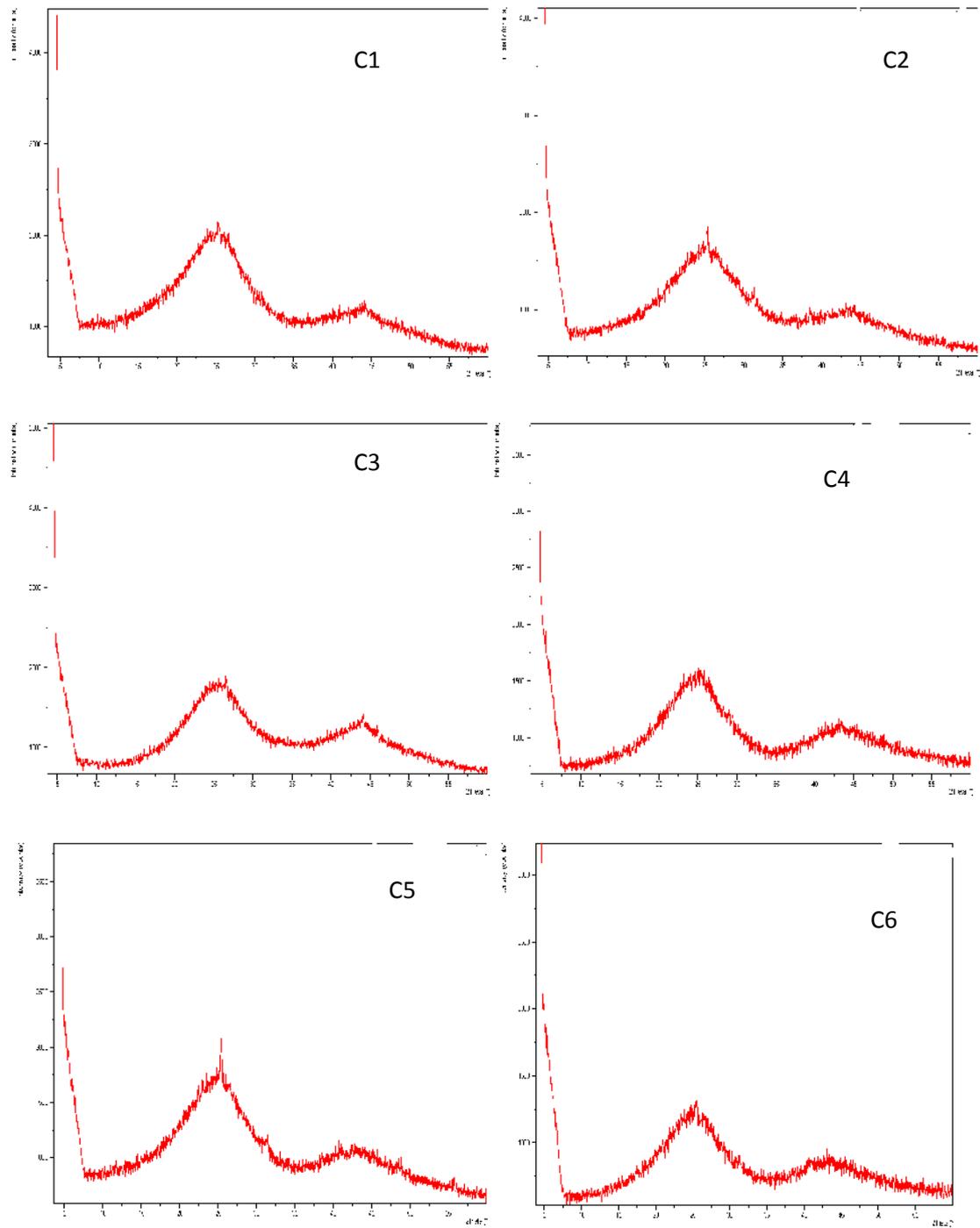


Figure IV.5: Diagrammes de diffraction des rayons X des 6 charbons actifs préparés

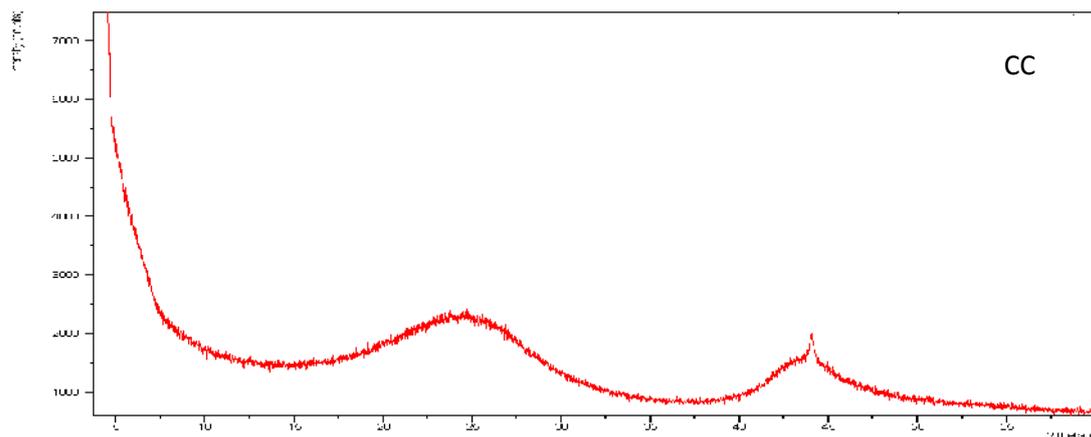


Figure IV.6: Diagramme de diffraction des rayons X du charbon actif préparé CC

Les figures présentes montrent en générale une structure amorphe de tous les charbons et une faible cristallinité. Les diagrammes de diffraction de différents charbons actifs montrent presque la même allure et présentent les mêmes pics de diffraction à $2\theta = 27^\circ$ et $2\theta = 43^\circ$ qui sont attribués respectivement à la présence du carbone / graphite et l'hémicellulose déshydratée [80].

Le pic $2\theta = 27^\circ$ correspond à la structure de couche hautement organisé de graphite [79]. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la réaction de carbonisation des composés organiques consiste en la rupture des liaisons chimiques avec la température et la condensation en outre en composés actifs. Ces composés forment des couches de plans graphitiques typiques au cours de la carbonisation.

IV-2.1.2.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Elle consiste en la mesure de l'absorption de différentes fréquences IR par un échantillon traversé par un faisceau IR. Le domaine infrarouge s'étend de $0,78 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,78$ à $2,5 \mu\text{m}$ soit 12500 - 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge ($2,5$ à $50 \mu\text{m}$ soit 4000 - 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (50 à $1000 \mu\text{m}$ soit 400 - 10 cm^{-1}) [81].

L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8300 (SHIMADZU) dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} , nous avons reporté 8 spectres infrarouges des 8 d'échantillons étudiés sur la figure et les principales caractéristiques sont illustrées par le tableau IV.3.

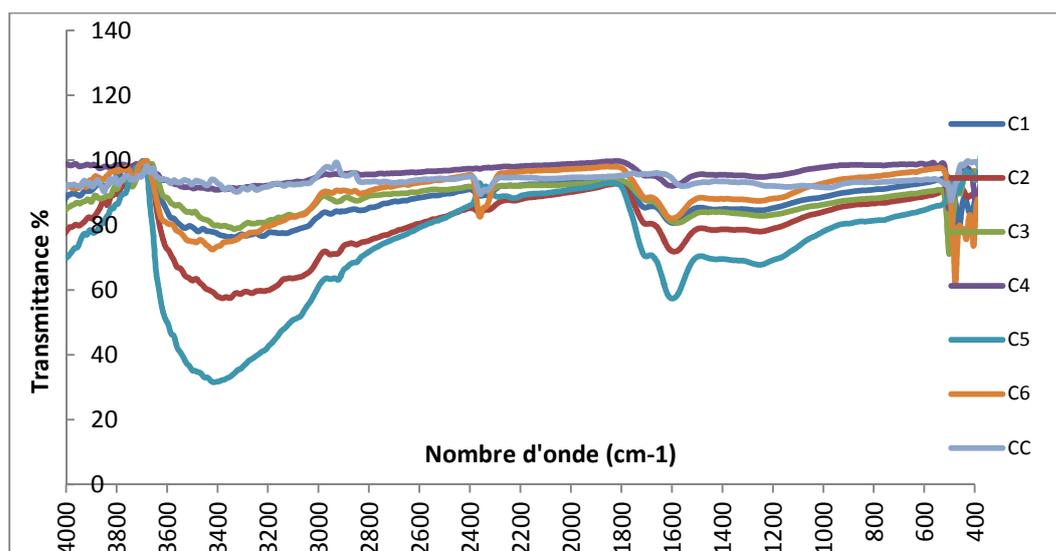


Figure IV.7: Diagramme de spectroscopie infrarouge du charbon actif préparé et le charbon commercial.

- L'analyse a été réalisée sur une plage de longueur d'ondes allant de $4000-400\text{cm}^{-1}$.
- Les bandes d'adsorption observées entre 3200 et 3650cm^{-1} sont attribuées à la présence et à la vibration des groupements hydroxyles libres (OH) des alcools et des phénols [81].
 - Les bandes observées entre 2850 et 2930cm^{-1} correspondent à la vibration de valence symétrique et asymétrique des liaisons C-H présentes dans les groupements alkyles, par exemple les groupements méthyles et méthylène [82, 83, 17,18].
- Les bandes observées dans l'intervalle $2348-2370\text{cm}^{-1}$ peuvent être attribuées à la vibration de la valence asymétrique du CO_2 [82-84]
- Les bandes observées dans l'intervalle $1700-1748\text{cm}^{-1}$ sont attribuées à la vibration des groupements carbonyle « C=O » présents dans des esters, aldéhydes, groupes cétone et des dérivés acétyles [17-18].
 - Les bandes observées dans l'intervalle $1680-1630\text{cm}^{-1}$ sont attribuées à la vibration des groupements carbonyle « C=O » des amides secondaires simples, à chaîne ouverte.
 - Entre $1500-1600\text{cm}^{-1}$: présence des bandes d'absorption correspondant à la vibration de valence des liaisons C=C des aromatiques [85]
 - Les bandes observées dans l'intervalle $1210-1320\text{cm}^{-1}$ peuvent être attribuées à la vibration des liaisons C-O des alcools des esters et éthers.

Tableau IV.4: Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des différents Charbons.

intervalle	<i>Nombres d'ondes (cm⁻¹)</i>					
	3200-3650	2850-2930	2348-2370	1700-1748	1500-1600	1210-1320
C1	3334.3193	2921.6274	2356.5867	1706.6932	1592.9137	1255.423
C2	3498.239	2869.5188	2358.5151	1708.6217	1590.9852	1249.6466
C3	3332.3909	2925.4844	2352.7297	1724.0494	1577.486	1241.927
C4	3405.6726	2888.8435	2360.4436	1724.0494	1660.6276	1251.5751
C5	3417.2434	2921.6274	2348.8728	1716.3356	1596.7706	1251.5751
C6	3419.1719	2869.5588	2360.4436	1704.7648	1598.6991	1259.2889
CC	3372.8887	2888.8435	2358.5151	1733.6918	1556.2728	1226.505

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation des charbons actifs préparés par activation chimique avec de l'acide sulfurique à différents taux de pureté et du charbon actif commercial par l'exploitation des méthodes physiques et chimiques.

L'activation chimique par l'acide sulfurique génère des charbons actifs avec un meilleur développement de la porosité et donc une meilleure efficacité pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré des structures amorphes pour les charbons actifs étudiés. L'analyse IFTR a conduit à la détermination des groupements fonctionnels acides et basiques présents dans les charbons actifs préparés, mais aussi dans le charbon commercial.

V-1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité des charbons actifs synthétisés à base des noyaux de jujube pour épurer des solutions aqueuses contenant un colorant toxique : le rouge Congo.

L'influence des différents paramètres intervenants dans le processus d'adsorption a également été traitée. Une modélisation de la cinétique d'adsorption et des isothermes d'adsorption par le biais de modèles empiriques a également fait part de ce travail.

V-2. Colorant et l'adsorbant utilisés

Le colorant utilisé dans cette étude est le Rouge Congo (RC) qui est une molécule colorante (azoïque) de formule brute chimique $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$. On utilise de moins en moins ce colorant dans l'industrie textile faute de sa forte toxicité. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur d'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3 et 5, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu.

Tableau V.1 : Quelques caractéristiques de colorants (adsorbats)[86].

caractère	Rouge Congo
<p><i>Structure chimique</i></p> <p>(a) $pH > 5.5$</p> <p>(b) $pH < 5.5$</p>	
λ_{max}	$pH > 5 = 499 \text{ nm}$ $pH < 5 = 560 \text{ nm}$
Masse molaire	650.6 g/mol
solubilité	Très soluble

V-3.Préparation de solution mère de colorant RC

La solution du colorant rouge congo a été préparée en utilisant l'eau bidistillée. La solution mère de 1g/L a été préparée en faisant dissoudre 1g du rouge congo dans 1L d'eau bidistillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau bidistillée à la concentration de solution fille désirée. L'ajustement du pH de la solution a été effectué par l'ajout de HCl ou NaOH dilué



Figure V.1 : La solution mère de colorant rouge Congo 1g/L.

V-3.1.La courbe d'étalonnage

La spectrométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée en solution. La technique est basée sur la propriété de la matière d'adsorber certaines longueurs d'onde du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une structure des complexes par l'étude des spectres d'adsorption. Le domaine UV s'étend entre 10 et 400 nm, ces appareils permettent d'accéder aux longueurs d'onde visibles, entre 400 et 750nm[87].

La courbe d'étalonnage représentée par la relation absorbance = f (concentrations en RC) a été tracée à partir des solutions diluées du rouge congo à des concentrations comprises entre 1mg/l et 40mg/l. Les données expérimentales rapportées dans la courbe indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2=0,997$. La concentration en colorant déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire est donnée par la relation

$C(\text{mg/l})=0,046\text{ABS}$ où ABS est l'absorbance lu sur spectrophotomètre pour une longueur d'onde de 499 nm (pH de la solution =6).

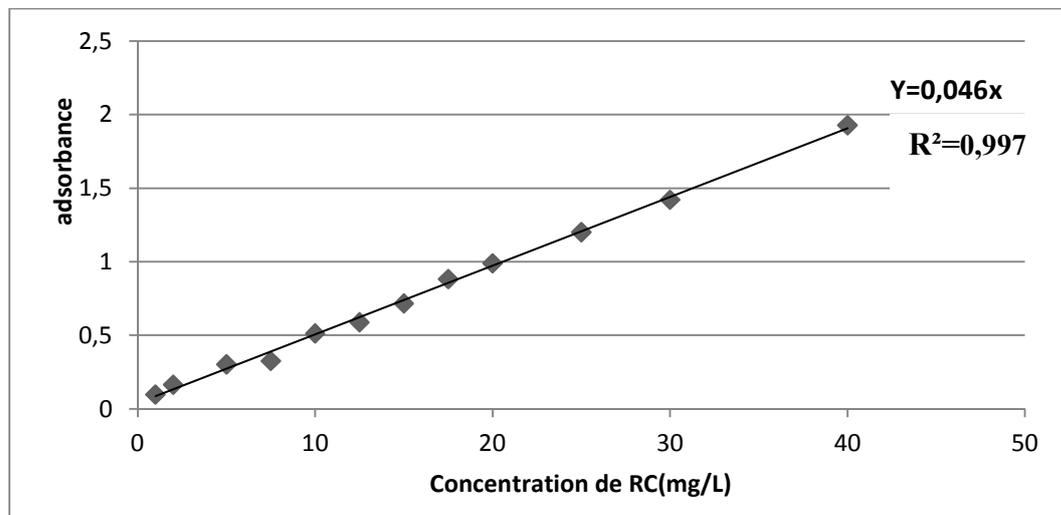


Figure V.2 : Courbe d'étalonnage de RC testé.

V-4. Description des essais d'adsorption

L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de 100ml de composés organiques (Rouge Congo), avec des quantités 0,1g de charbon actif et agitées à une vitesse d'agitation de 150tr/min.

V-5.Sélection du meilleur charbon actif pour l'adsorption du rouge congo

V-5.1. Choix selon la température de carbonisation

Dans le but d'étudier l'effet de la température de carbonisation sur la capacité d'adsorption du RC, trois charbons actifs ont été préparés à différentes températures de carbonisation : 400°C (C1), 500°C (C2) et 600°C (C3), et ensuite testés pour l'adsorption du RC. Des quantités de 0,1g de chaque charbon actif ont été mises en contact avec 100ml de solution colorante à 20mg/l, agitées à 150tr/min pendant 360min. les quantités adsorbées pour chaque charbon sont résumées sur le tableau suivant :

Tableau V.2 : La quantité adsorbé de RC sur les 3 charbons actifs (C1, C2, C3).

charbon actif	C1	C2	C3
quantité adsorbée (mg/g)	19.488	19.615	19.288

Les résultats trouvés montrent que le charbon actif activé à l'acide sulfurique pur à une température de carbonisation de 500°C: (C2) et le meilleur pour l'élimination du rouge congo.

V-5.2. Choix selon la pureté de l'acide sulfurique

De la même manière et toujours dans le but de sélectionner le meilleur charbon actif pour l'adsorption du rouge congo, trois autres charbons actifs ont été préparés à différentes puretés d'agent d'imprégnation tout en maintenant la température de carbonisation à 500°C, la vitesse d'agitation à 150tr/min et le pH de la solution à 7.

Tableau V.3 : La quantité adsorbé de RC sur les 3 charbons actifs (C4 , C5 ,C6).

charbon actif	C4	C5	C6
quantité adsorbée (mg/g)	19.062	19.102	19.752

Les résultats obtenus montrent que le C6 donne les meilleurs résultats en termes d'élimination du rouge congo de la solution synthétique étudiée. Le choix de C6 peut aussi être confirmé par les résultats du tableau IV.2 qui montrent le plus grand volume poreux pour le C6 (1,104cm³/g) en comparaison avec les autres charbons actifs préparés.

V-6. Influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption

L'effet de différents paramètres sur la capacité d'adsorption du colorant sur le C6 et sur le CC a été étudié. Cette étude consiste à faire varier un seul paramètre tout en gardant les autres fixes, L'étude de l'influence des ces paramètres sur le phénomène d'adsorption, a été réalisée en régime statique. Après la séparation de la phase liquide et le support par centrifugation, la concentration résiduelle du colorant a été déterminée au moyen d'un spectrophotomètre UV-visible.

V-6.1. effet de la concentration initiale et du temps de contact

Pour l'étude de l'effet du temps de contact, 100ml du colorant entre 10mg/l et 70ml/La été mise en contact avec 0,1g du charbon actif à un pH neutre et à température ambiante. Le mélangeur a été agité à 150tr/min, des échantillons ont été prélevés à des temps bien précis et les concentrations résiduelles ont été déterminées. La détermination du temps d'équilibre pour le colorant, permet l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption. Les courbes des cinétiques d'adsorption du sont représentées sur les figures V.3 et V.4

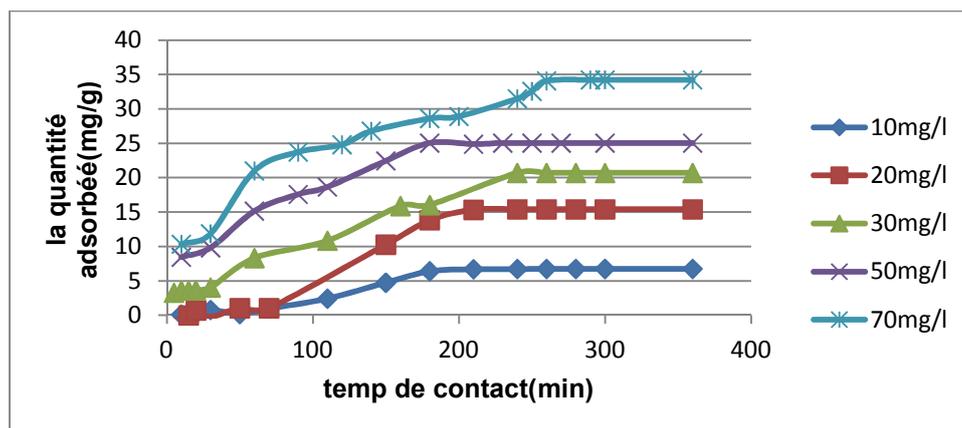


Figure V.3. Effet de la concentration initiale du colorant et du temps de contact sur la quantité du RC adsorbée sur la C6. ($m_{C6} = 1\text{g/L}$, $\text{pH}=7$)

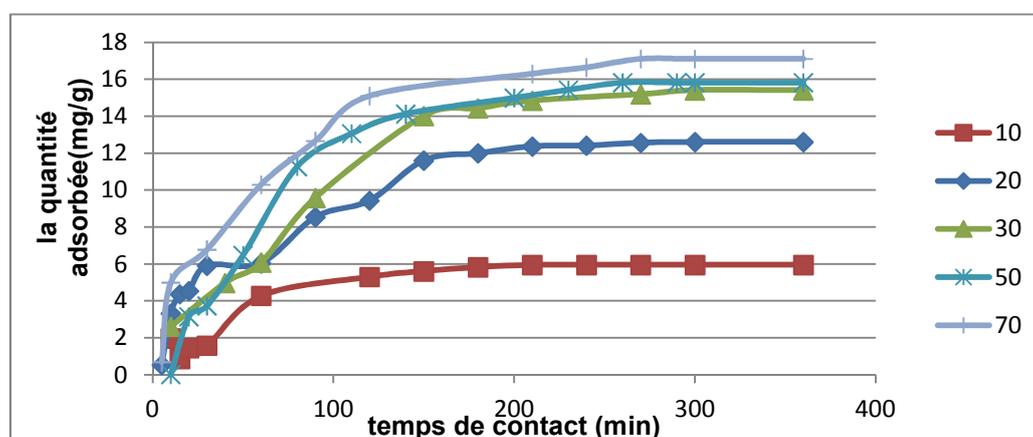


Figure V.4. Effet de la concentration initiale du colorant et du temps de contact sur la quantité du RC adsorbée sur la CC. ($m_{CC} = 1\text{g/L}$, $\text{pH}=7$).

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'élimination de RC augmente avec le temps d'agitation, et que la vitesse d'adsorption pour adsorbant est lente au début du processus et devient de plus en plus rapide ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant au cours du temps de contact pour atteindre la saturation (occupation quasi-totale des sites actifs) au bout de 240 à 260 min pour les deux charbons actifs étudiés. Les résultats montrent également que la quantité du RC adsorbée sur le C6 est plus importante que celle adsorbée sur le CC. Les deux graphes montrent aussi que les quantités adsorbées augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, ceci s'explique par l'augmentation du gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant donc la diffusion des molécules du colorant de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant[88].

V-6.2.Effet de pH initial de la solution sur adsorption

Le pH est l'un des facteurs les plus sensiblement influençant sur la capacité d'adsorption. Afin d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du RC, des tests d'adsorption ont été réalisés à des valeurs de pH comprises entre 2 et 10. Des solutions synthétiques de 50ml ont été préparées à la concentration 20mg/L en colorant, l'ajustement de pH est fait par l'ajout de quelques gouttes de NaOH ou HCl 0,1N. Les expériences ont été menées à température ambiante et à vitesse d'agitation de 150tr/min, et une durée d'agitation 05h. Il est à noter que la longueur d'onde d'adsorption du rouge Congo n'est pas fixe mais elle varié selon le pH de milieu (560nm pour un pH<5 et 499nm pour un pH>5)

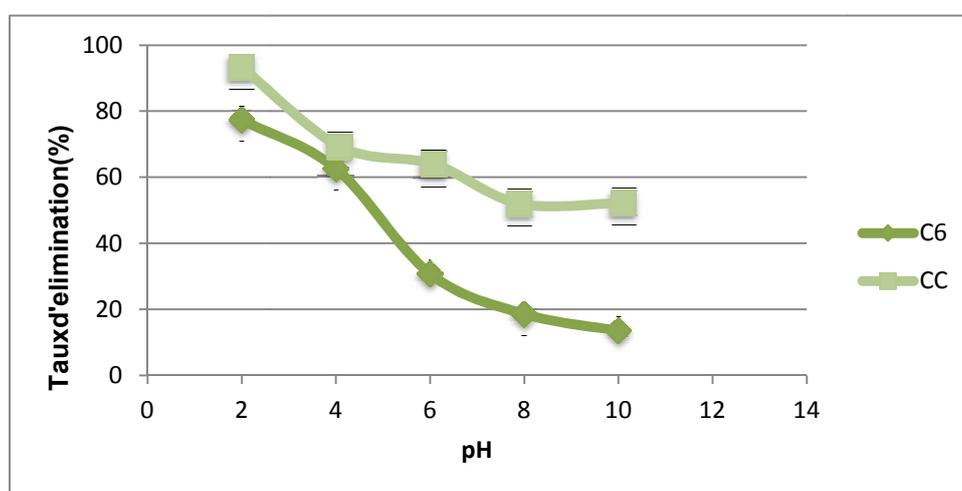


Figure V.5. Effet du pH sur le taux d'élimination du RC ($C_{RC}=20$ mg/L; $m_{\text{charbon actif}} = 1$ g/L; $t = 300$ min).

Les résultats représentés sur la figure V.5 montrent que la capacité d'adsorption du colorant par le CA ne varie pas dans le même sens que le pH, une forte diminution des quantités adsorbées a été constatée avec l'augmentation du pH. Le taux d'élimination maximal correspond à pH=2 en raison de la très faible solubilité du RC à ce pH. A pH< 2 la solution change du rouge au bleu foncé de même qu'à pH supérieur à 10, le RC rouge d'origine, change de coloration. Le faible pH conduit à l'augmentation de la concentration des ions H^+ en solution, où les charges positives sont prédominantes à la surface de l'adsorbant CA, de fortes attractions électrostatiques apparaissent alors entre les sites positifs de surface et la forme acide (anionique) du colorant chargé négativement d'où la forte capacité d'adsorption qui avoisine les 100%.[89].

V-6.3. Effet de la concentration initiale d'adsorbant

Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination du RC, nous avons varié les concentrations en adsorbant entre 0.6 et 6g/l. Les allures des courbes correspondantes sont représentées sur la figure suivante :

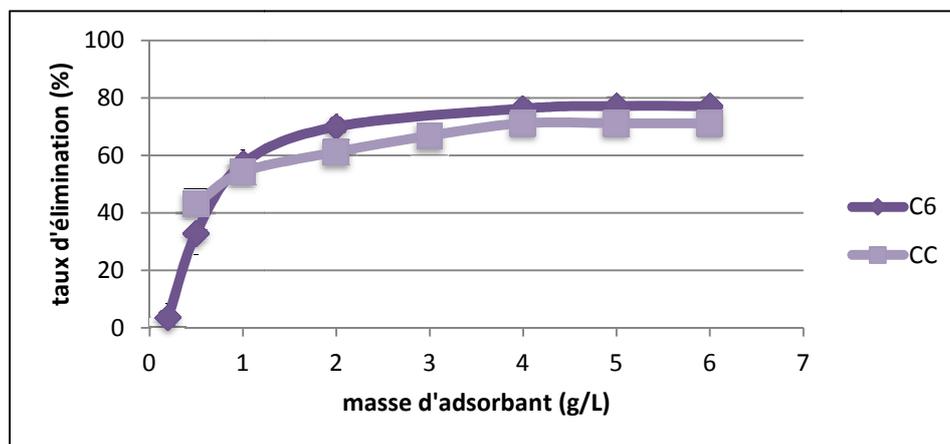


Figure V.6. Effet de la concentration de l'adsorbant sur le taux d'élimination du RC ($C_{RC} = 20$ mg/L ; $t = 300$ min ; et $pH = 7$).

Les résultats obtenus montrent que l'élimination de ce colorant devient de plus en plus rapide en augmentant la masse du charbon jusqu'au maximum qui correspond à la dose optimale, ce rendement doit rester constant, à partir de 4 g/L du charbon commercial et 5g/L du charbon préparé, la quantité adsorbée du colorant n'évolue plus. Ce comportement peut être dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse 4g/L et 5g/L à partir de laquelle le nombre de sites devient stable. Ce comportement peut être expliqué que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement; Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant. Les résultats montrent également que le taux d'élimination maximal (71,19% pour le CC et 77,17% pour le C6) ont été atteints à une concentration de 4g/L et 5g/L d'adsorbant [90-91].

V-6.4.Effet de la taille des particules (la granulométrie)

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. Le tableau suivant regroupe les résultats trouvés :

Tableau V.4 : Effet de la granulométrie sur l'élimination du RC ($C_{RC} = 20 \text{ mg/L}$, $t = 300 \text{ min}$; $m_{\text{charbon actif}} = 0,1 \text{ g/L}$ et $\text{pH} = 7$).

La granulométrie (μm)	850-1000	500-850	212-500	100-212	<100
Quantité adsorbée (mg/g)	19.157	19.29	19.419	19.696	19.844

Le tableau V.4 montre que l'augmentation du diamètre des particules de C6 entraîne une diminution de la quantité du RC adsorbée. Plus la granulométrie des particules est grande plus la surface spécifique diminue et plus l'élimination de RC par adsorption diminue aussi. Pour une taille plus petite de particules, l'adsorbant offre une surface relativement plus grande et plus accessible et donc une adsorption plus importante à l'équilibre [92].

V-7.La modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour le but de déterminer le modèle le plus représentatif qui décrit le mieux le phénomène d'adsorption étudié. Nous avons utilisé les lois cinétiques du premier ordre et du deuxième ordre.

V-7.1.Le modèle pseudo 1^{er} ordre

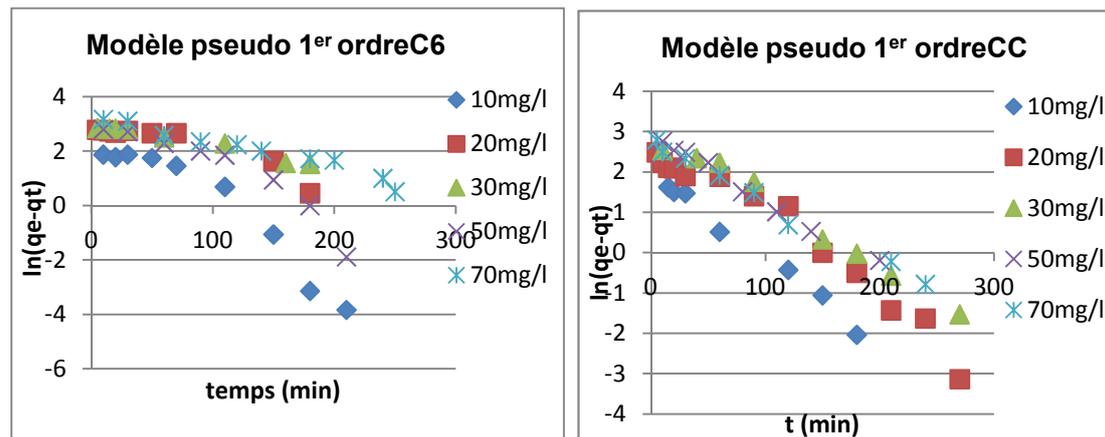


Figure V.7 : Représentation graphique du modèle de pseudo-premier ordre de C6, CC.

Tableau V.5 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de RC sur le C6 et CC aux diverses concentrations (modèle de premier ordre).

L'expression de premier ordre						
	C(mg/l)	q _e exp	q _e modèle	K ₂	R ²	Equation linéaire
C6	10	6.76086957	17.939	0.0296	0,9169	-0.0296x+2.8857
	20	15.4130435	20.728	0.0116	0,865	-0.0116x+3.0315
	30	20.6956522	20.389	0.0079	0,9712	-0.0079x+2.9748
	50	25.0434783	19.585	0.0211	0,8766	-0.0211x+3.5561
	70	34.2391304	27.840	0.0098	0,9529	-0.0098x+3.3265
CC	10	5.95651274	7.207	0.0231	0.989	-0.0231x+1.9751
	20	12,6086956	14.71	0.0188	0.9559	-0.0188x+2.6885
	30	15,41304348	20.299	0.0168	0.9857	-0.0168x+3.0091
	50	15,82608696	18.27	0.0162	0.9901	-0.0162x+2.9053
	70	17,10869565	1.01	0.0147	0.989	-0.0147x+2.7461

V-7.2. Le modèle pseudo 2^{ème} ordre

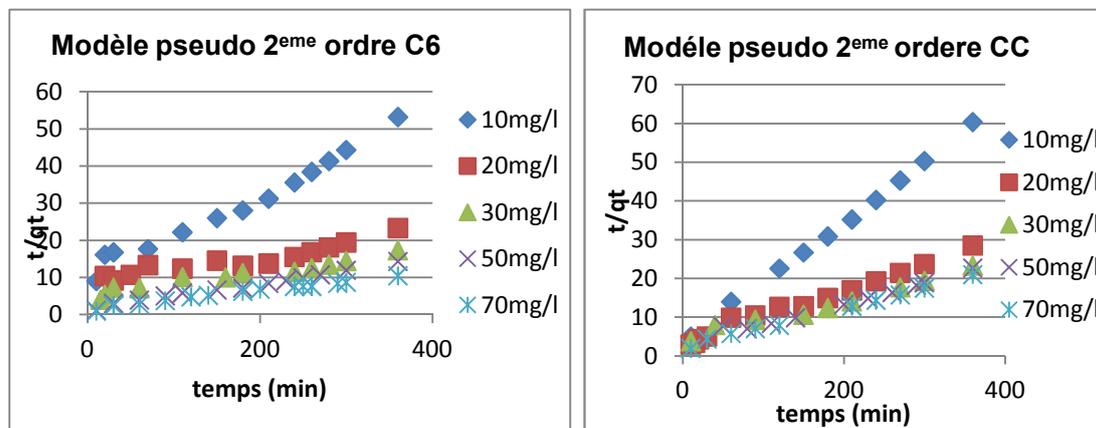


Figure V.8 : Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre C6 et CC

Tableau V.6 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de RC sur le C6 et CC aux diverses concentrations (modèle pseudo deuxième ordre).

L'expression de pseudo deuxième ordre						
	C(mg/l)	qe modèle	qe exp	K ₂	R ²	Equation linéaire
C6	10	9.08	6.76086957	0,0011	0.9741	0.1101x+10.474
	20	30.03	15.4130435	0,00012	0.8886	0.0333x+8.9291
	30	31.94	20.6956522	0,00019	0.9431	0.0313x+5.1785
	50	29.15	25.0434783	0,00023	0.9875	0.0343x+1.5932
	70	40	34.2391304	0,00042	0.9853	0.025x+1.4888
CC	10	6.45	5.95651274	0.0066	0.9984	0.1551x+3.6398
	20	14.61	12,60869565	0.0014	0.9847	0.0684x+3.3296
	30	19.69	15,41304348	0.00062	0.9743	0.0508x+4.1547
	40	19.42	15,82608696	0.00078	0.9802	0.0515x+3.3848
	50	19.53	17,10869565	0.0012	0.9951	0.0512x+2.2457

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [93]. A partir des résultats des tableaux V.5 et V.6 nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de *pseudo-second-ordre*. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches à des quantités adsorbées expérimentalement. Les vitesses d'adsorption (k_2) diminuent lorsque la concentration de colorant augmente ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations [94].

V-8. Isothermes d'adsorption du Rouge Congo

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ où q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant respectivement. Les résultats sont représentés sur la figure V.9.

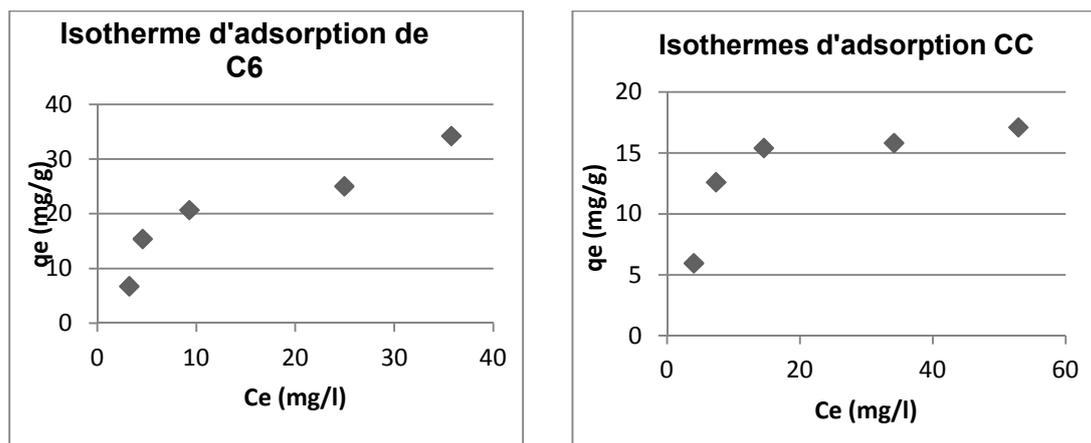


Figure V.9 : Adsorption isotherme du C6 et CC.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'isotherme de C6 et celle de CC sont de type L, selon la classification de Gilles [45]. Ce dernier, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. L'allure obtenue présente une concavité tournée vers le bas de des faibles concentrations ce qui traduit la diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption suites aux faibles forces d'attraction entre les molécules adsorbées.

En raison de leur simplicité, les modèles les plus couramment, utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

V-8.1.L'isotherme de Freundlich

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante : $\ln q_e = \ln(K_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$ constantes empiriques de Freundlich la représentation graphique de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ est une droite de coefficient directeur $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_f)$.

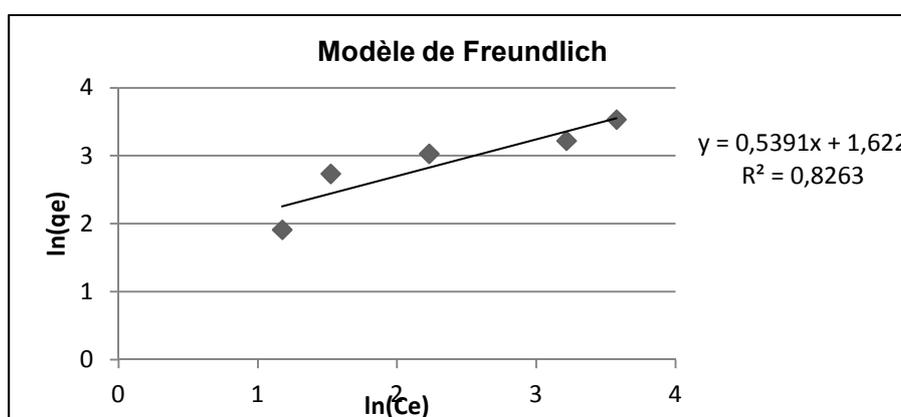


Figure V .10 : Isotherme de Freundlich de rouge congo sur charbon actif préparé C6

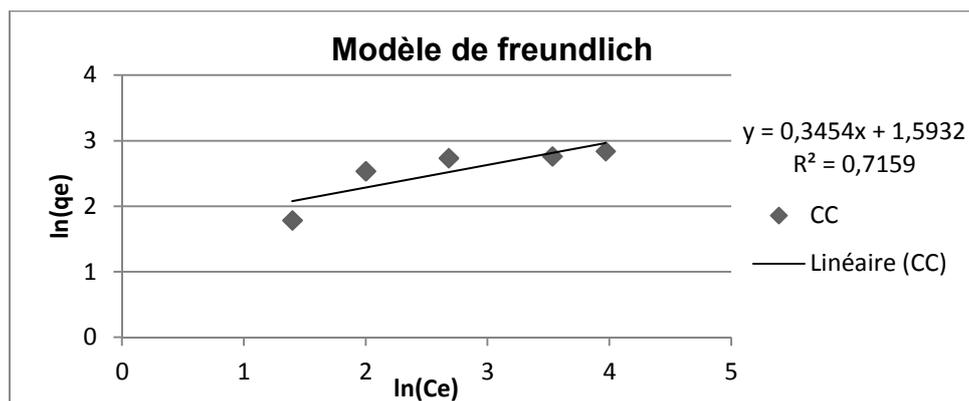


Figure V.11 : Isotherme de Freundlich de rouge congo sur charbon actif commercial

V-8.2.L'isotherme de Langmuir

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante: $q_e = q_m \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e)$. Avec C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre, q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre, q_m (mg/g) est la quantité maximale adsorbée et b (L/mg) est la constante de Langmuir. La droite est obtenue en traçant C_e/q_e en fonction de C_e .

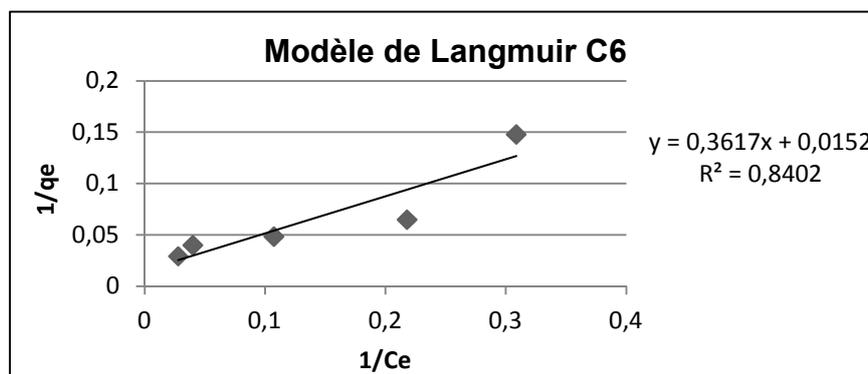


Figure V.12: Isotherme de Langmuir de rouge Congo sur charbon actif préparé C6.

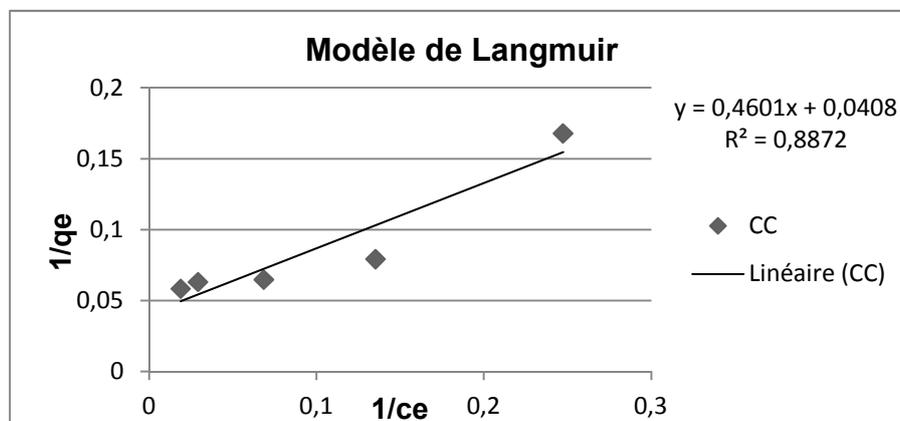


Figure V .13 : Isotherme de Langmuir de rouge Congo sur charbon actif commercial.

Les résultats présentés sur les figures (V. 10, V.11, V.12 et V.13) montrent que ce le modèle linéaire de Langmuir représente bien le processus d'adsorption du RC. Il présente de meilleurs coefficients de corrélation en comparaison avec le modèle de Freundlich.

A partir de ces équations mentionnées sur les courbes, nous pouvons déduire les paramètres relatifs à la loi de Freundlich (n , k) et à la loi de Langmuir (b , q_m). Les constantes de ces deux lois sont présentées sur le tableau V.7.

Tableau V.7 : Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour le charbon actif préparé C6 et le charbon commercial CC.

Adsorbants	Freundlich			Langmuir		
	1/n	K_f	R^2	$q_{max}(mg/g)$	$b(mg/g)$	R^2
C6	0.5391	5.063	0.8263	65.79	0.041	0.8402
CC	0.3454	4.92	0.7159	24.51	0.089	0.8872

Les résultats obtenus pour q_{max} font apparaitre une meilleure capacité d'adsorption sur le charbon actif préparé C6 qui est de l'ordre de 65.79 mg/g alors qu'elle se situe à 24.51mg/g pour le charbon actif commercial CC. Ceci rejoint les résultats se rapportant aux rendements obtenus et montrent l'efficacité du charbon actif C6 par rapport au charbon commercial, malgré que le CC aussi a présenté une capacité d'adsorption importante.

Les valeurs de $1/n$ trouvées sont toute inférieures à 1 et oscillent entre 0,5391 pour le C6 et 0,3454 pour le charbon actif commercial. Ce qui confirme les résultats déduits de la courbe des isothermes d'adsorption là où nous avons déduit qu'il s'agit d'isothermes de type L.

Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre permettent de conclure que : L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 240 minutes d'agitation. La rétention de RC augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, la masse du charbon actif introduite et la diminution de pH .L'adsorption de colorant par le charbon actif préparé(C6) possède une grande capacité d'adsorption, meilleure que celle de charbon commercial (CC). Cette différence peut être expliquée par une différence au niveau de l'aire spécifique et la macroporosité qui intervient au niveau du nombre de sites d'adsorption disponibles. Les isothermes d'adsorption des colorants sur le charbon actif sont convenablement décrites par le modèle de Freundlich et celui Langmuir. Ce dernier semble être le mieux adapté. La cinétique d'adsorption de colorant suit un modèle du pseudo deuxième ordre.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a été débuté par une étude bibliographique sur les colorants, le charbon actif et l'adsorption qui constitue un fond documentaire très utile pour les études ultérieures. Par ailleurs, le travail expérimental mené a été consacré à l'élimination du rouge Congo par adsorption sur le charbon actif préparé à partir des noyaux de jujube et sur un charbon actif commercial.

Cette étude a montré que les noyaux de jujube pourraient être valorisés pour l'élimination de colorants dans les eaux naturelles et industrielles par exemple. Ces résidus naturels, rentrent dans la gamme de produits très abondant en Algérie et très peu exploités, la caractérisation des noyaux de jujube étudiés dans ce travail a montré que son chauffage permet l'élimination d'une grande quantité de sa composition, qui rassure sur la possibilité de sa valorisation et son utilisation pour la fabrication de charbon actif en utilisant l'activation chimique.

Les charbons actifs obtenus par activation par acide sulfurique et à différentes températures de carbonisation montrent que leur structure poreuse permet une bonne adsorption des colorants. Les résultats d'analyses par les spectres infrarouges ont indiqué que les charbons étudiés présentent différents groupes fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, carboxyle et carbonyle, qui peuvent être des sites potentiels d'adsorption des colorants.

Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 240 minutes d'agitation. La rétention de RC augmente avec l'augmentation de la masse du charbon actif en poudre introduite en solution, l'adsorption était maximale pour une masse du charbon actif de 5g/L pour le C6 et 4g/L pour le CC, l'étude de l'effet du pH a permis de montrer que l'adsorption de RC sur CA est maximale pour une valeur du pH égale à 2 et diminue à des pH basiques.

La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec les modèles de Langmuir et de Freundlich, le modèle du pseudo-second ordre représente mieux la cinétique d'adsorption.

Les valeurs des quantités adsorbées montrent que le charbon actif préparé présente une meilleure capacité d'adsorption, c'est pour cette raison il est recommandé dans toute opération de décoloration des eaux, autrement dit dans la purification des eaux usées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1)-SADKI .H,ZIAT .K,SAIDI .M. Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée. *Mater. Environ. Sci*,2014, vol. 5, p. 2060-2065.
- 2)-BENAISSA.A. *Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif* .Thèse de doctorat : Génie des procédés. Constantine : Université Mentouri Constantine, 2011, 168p.
- 3)-ABADOU. A, MEZIANE. D, KHARBECHÉ. A , CHAQROUNE.A Etude de l'adsorption de colorants textiles sur une diatomite marocaine. *Chem. News*, 2002, vol.6,p.130-134.
- 4)-SAKR.F,SENNAOUI.A, ELOUARDI. M, TAMIIM., ASSABBANE.A. Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus. *J. Mater. Environ. Sci*,2015,vol.6(2),p.397-406.
- 5)-MICHEL .M,ERNEST.W,LIGHTSEY.G. Adsorption of textile dyes by activated carbon produced from agricultural, municipal and industrial wastes. *Environ. Contam. Toxicol*,1978,vol.19,p.307-311.
- 6)-GUILLERMO. C. l'évolution des colorantes à travers les âges. *Rev. Fr. d'histotechnologi*,1989,vol.11(1),p.9-38.
- 7)-CLAUD. V. Colorants naturels et teintures du XVII^e siècle à la naissance des colorants de synthèse. *Revue d'histoire de la pharmacie* ,2005, vol. 93, .347-576.
- 8)-Mady. C, Véronique, C.Cécile, V. *Chimie des couleurs et des odeurs*.2^{ème} ed. Paris : Cultures et techniques, 1993, 255 p.
- 9)-DJELAL .H, RIGAIL .M, Boyer.L. Les effluents industriels et leur traitement. *Management et Avenir*.2008,vol.20,p.275-288.
- 10)- YAO-TUNG .L, WENG. C, CHEN .F.Effective removal of AB24 dyes by nano/micro-size zero-valent iron. *Separation and Purification Technology*, 2008, vol. 64,p.26-30.
- 11)-CREPY .M. Dermatoses professionnelles aux colorants. *La revue Documents pour le médecin du travail*,2004 ,n°100,p.565-576
- 12)-DANIEL,F .*Colorants*.In :Encycloaedia universalis [en ligne].Disponible sur : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>.Consulté le (21/11/2016).
- 13)-SHIUH KUO.W ,YU CHEN.W . Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye in Aqueous TiO₂ Suspension Assisted by Fresnel Lens *International Journal of Photoenerg*,2012,vol.2012,p.1-7.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 14)-MESSEMECHE .F. *Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif*. Mémoire de Master : Chimie Biskra : Université Mohamed Khider Biskra, 2014,90p.
- 15)-BENAISSA .A. *Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle*. Mémoire de master : Sciences Séparatives et Environnement. Tlemcen :Université Abou Bakr Balkaid Tlemcen ,2012,58p.
- 16)-ALIOUCHE. S. *Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthode photochimiques en milieu aquatique*.Mémoire de Magister : Chimie analytique .Constantine : Université Mentouri,Constantine,2017,p.110.
- 17)-BARKA.N. Dégradation photo catalytique des eaux colorantes séparent et en mélange binaire par tiO₂-supporte. *Sciences & Technologie*,2008, vol. 27,p. 147-152.
- 18)-KASIRI,M, MASOUD , B. *Traitement Des Eaux Usées Colorées*.France : Editions universitaires europeennes,2011.p.1-2
- 19)-MOUTAOUKKIL.A.*Dégradation bactérienne des colorants azoïques: Aspect microbiologique, aspect biochimique et application biotechnologique*. France : universitaires europeennes,2012,p.1-2
- 20)-PHILIP. C, VANDEVIERE.P, ROBERTORO. B VELSTRAETE .W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry. *Review of Emerging Technologies*,1998,vol .72,p.289-302.
- 21)- BANAGASH. F, ALAM.F. Adsorption of acid blue on activated carbon produced from the wood of Ailanthus altissima Brazilian *Journal of Chemical Engineering*.2009,vol.26,p.275–285.
- 22)-DAUMER . M, BELINE . F, CUINIZOU.F.*Traitement biologique et des listes de porcs en boues activée : Guide technique des concepteurs explantant et organisme de contrôle des stations*.France :Cemacref ,2005,p.33.
- 23)-RONALD. D. *theory and practice of water and waste water treatment*.2ed .New York:Wiley,1997,p.220.
- 24)-BOUYAKOUBA . Z,KACHA .S, OUHIB. R. Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants réactifs par coagulation-floculation et électroflottation. *Journal of Water Science*,2010,vol.201,p.89-10

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 25)-SHI .B , Li .G , Wang .D , FENK.C TANG. H . Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of Hazardous Materials*,2000,vol.143,p.567-574.
- 26)-CRINI. G, BADOT. P. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaire bioadsorbition et oxydation chimique*. Besançon : Presses universitaires de Franche-Comté,2007,p.31-46.
- 27)-KHRANI. S. *Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation*. mémoire de doctorat : Génie des Procédés et Environnement Toulouse : 2007,119.
- 28)RAYMOND . D .*Le traitement des eaux*. Paris : Presses inter Polytechnique, 1997,p.34-39.
- 29)-CAUSSERAND. CH. Filtration membranaire (OI, NF, UF)-Caractérisation des membranes. *Technique d'ingénieur*, W4100 V1,,2006.
- 30)-REMIGY. J, DESCLAUX. S. Filtration membranaire (OI, NF, UF)-Présentation des membranes et modules .*technique d'ingénieur*, W4090 V1,2007.
- 31)-LIU.P, LI. C., ZHAO. Z,CUI.H,ZHANG.W. Induced effects of advanced oxidation processes .*Scientifique Reports*,2014,vol. 4,p.4018.
- 32)-MING SUN. J, MEUNIER.F. Adsorption - Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur*,j2730.2003.
- 33) – FOO. K, HAMEED.B .An overview of dye removal via activated carbon adsorption process .*Desalination and Water Treatment*,2010,vol.19,p.255-274.
- 34)-ROUQUEROL, F, LUCIANI L, LLEWELLYN, PH. Texture des matériaux pulvérulents ou Poreux. *Technique d'ingénieur*, P1050 V4,2003.
- 35)-KOLLER. E. *Génie chimique*.2^{ème}ed. Paris : Dunod, 2005, p. 364.
- 36)-CRINI. G, BADO., P, GUIBAL, E.*Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application*. Besançon : Presses universitaires de Franche-Comté, 2009, p.182-185.
- 37)-LANDOLT. D. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes,1997,p.61-62 .
- 38)-MING SUN. L, MEUNIER. F. *Adsorption - Aspects théoriques*. *Technique d'ingénieur*,J2730,2003.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 39)-KOLLER. E. *Génie chimique*.1^{er} ed. Paris : Dunod, 2001, p. 349-350.
- 40)-CARDOT. C. *Les traitements de l'eau pour l'ingénieur : Procédés physico-chimiques et biologiques-Cours et problèmes résolus*.2ed. Paris : Ellipses, 1999, p.91.
- 41)-KUSHWAHA.S SONI .H , AGGETHA .V,SANG.H. An Insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2013,vol.43, p. 443–549.
- 42)-DESJARDINS.R. *traitement des eaux*. 2^{ème} ed. Paris: polytechnologique, 1997, p.183.
- 43)-CALVET .R *Le sol propriétés et fonctions* :Constitution et structures des sols,phénomènes aux interfaces.Paris :France agricoles,2003,p.329.
- 44)- ALBISHIRI. H, MARWANI.M,BATTERJEE.M,MARTIN.A. .Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples. *Arabian Journal of Chemistry*,2013,vol.4,p.508-516
- 45)- DESTRIAU. M, DORTHR.G, BEN AIM. R. *Cinétique et dynamique chimiques*. Paris : technip, 1981, P .112.
- 46)-ASTIER.C.*Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois :Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique* . Thèse de doctorat : Chimie appliquée- Chimie des substances naturelles .Limoges : Université de Limoges ,2010.173p.
- 47)- LANGUIR .L. The adsorption of gass, mica and platinumium. *J. Am. Chem. Soc.*,1918,vol. 40,p 1361-1403.
- 48)-CRINI, G, BADOT,P. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Besançon : Presses universitaires de Franche-Comté, 2007 , p.122-124.
- 49)-DESTRIAU. M , DORTHE. G ,BENAIM .R. *Cinétique et dynamique chimique* .Paris :Technip,1981,p.112.
- 50)- KUMAR. D, KACHA,.S. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau*, 2011 ,vol.24pP. 131–144.
- 51)-YAHIAOUI.N. *Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif*, mémoire de

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

magister :Génie de l'environnement. Tizi Ouzou : Université de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 2012 ,51p.

52)- MANIA. N ,PONCHEL. A, MONFLIER, E. *La catalyse organométallique en phase aqueuse assistée par des charbons actifs*. Techniques de L'ingénieur, in 142,2011.

53)-MOUCHET .P. *Traitement des eaux avant utilisation : Substances dissoutes*, technique de l'ingénieur, g 1171, 2000.

54)-ROGER. D, MAURICE. G.*la valorisation chimique du bois*. Californie : Masson, 1982,p. 31-32 ,119.

55)- KHEZAMI,L. *Production du charbon actif et son application en traitement des eaux Production et caractérisation des charbons actifs à partir du bois et autres déchets végétaux: application en traitement des eaux* .France : Universitaires européennes,2010,p.21-25.

56)-BASSO.M, CUKIERMAN,L .Wastewater Treatment by Chemically Activated Carbons from Giant Reed: Effect of the Activation Atmosphere on Properties and Adsorptive Behavior. *Separation Science and Technology* ,2006,vol, 41,p .149–165.

57)-GUO .J,CHONG LUAL.A. Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation. *Microporous and Mesoporous Materials*,1999,vol.32,p. 111–117.

58)- NITICHAROENWONG.,B, SHOTIPRUK.,A, MEKASUWANDUMONG. O et. Characteristics of Activated Carbons Derived from Deoiled Rice Bran Residues.*Chemical Engineering Communications*,2013,vol.200,p.1309–1321.

59)-BENAMRAOUI, F. *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. Mémoire de magister : Génie Chimique.Sétif :Université Ferhat abas Sétif-1,2014,90p.

60)- LAFOREST. V, BOURGOIS.J, HAUSLER.R. Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides.*Technique de l'ingénieur*, J3985.2006,

61)-LIAN-MING, S, MEUNIER, F, Adsorption - Aspects théoriques. *Technique d'ingénieur*, j2730,2003.

62)-BOUKHARI.B. Fabrication et application du charbon actif à partir des noyaux des dattes. Mémoire de magister : Génie de l'environnement, Biskra : Université Mohamed Khider–Biskra,2015,33p.

63)-RSAISSI.N,BOUCHACHE .M. La lutte chimique contre le jujubier .*Programme National de transfert de Technologie en Agriculture (PNTTA)*, 2002.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 64)- BORGHI .W ,CHOUCHANE. C. Activité anti-inflammatoire des saponosides des écorces de racines de *Zizyphus lotus* (L).*Revue des Régions Arides*,2006,vol.80 ,p.283-286.
- 65)-QUEZEL. P , SANTA .S *Nouvelle flore de l'Algérie et régions désertiques méridionales*. Tome 2. Paris :Centre national de la recherche,1962,p.565.
- 66)-CHEVALIER .A. Les Jujubiers ou *Zizyphus* de l'Ancien monde et l'utilisation de leurs fruits. *Revue internationale de botanique appliquée et d'agriculture tropicale*, 1947, vol.27 ,p. 470-483.
- 67)-BENTURKI.O,DONNOT,A. *Synthèse et caractérisation de charbons actifs obtenus à partir de noyaux de jujube « NEBKA »* .*J.Soc.Alger.Chim*, 2008,vol,18(1),P.7-23.
- 68)- ZEROUAL.S, GUERFI .K , HAZOURLI .S ,CHARNAY.C. Estimation de l'hétérogénéité d'un charbon actif oxydé à différentes températures à partir de l'adsorption des molécules sondes. *Revue des Energies Renouvelables*, 2001, vol.,14, p. 581 – 590.
- 69)- TCHAKALA.I,BAWA.M, DJANEYE-BOUNDJOU,G,DONIS,NAMBO.P. Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H₃PO₄) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton . *Int. J. Biol. Chem. Sci*, 2012,vol.;6,p.461-478,
- 70)- DOAOUD.M , BENTURKIB. O. *Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile*. *Revue des Energies Renouvelables SIENR'14 Ghardaïa*, 2014, p .155-162.
- 72)-AUDIGIE . C , FIGARELLA. J , ZONSZAAIN. F. *Manipulation d'analyse biochimique* .Pris : Doin 1978,p.274.
- 73)-PINTA . M, BOURDOU .B, ROUSSELET. F. *Spectrophotométrie d'absorption atomique* .Paris : Masson et Arston .1980,p.478.
- 74)-AMBURS., M, FARUK.U UBA .A.SAHABI.D ,ATIKU.A, Koko.R.Comparative efficiency of base activated carbon and acid activated carbon for sorption of heavy metals from waste water. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2011, vol.3, p. 732-741
- 75)-DADA .A, OLALEKAN.A, OLATUNYA.M .Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol.p.38-45.

76)- WIBOWO.N , SETYADHI .L WIBOWO .D. 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*, 2007, vol. 46,pP. 237-242.

77)-KUSHWAHA.A, CUPTA.N,CHATTOPADHAYAYA.M. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*.2011,vol. 18,p.200-207.

78)- AHMAD.R,KUMAR .R. Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci*,2010, vol. 257, p.1628-1633.

79)- DJILANI,C, ZAGHDOUIDI,Z, MODARRESSI, A. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Engin. J*, 2012,vol,189, p.203-212.

80)-LUA .C, YANG. T. Effect of activated temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *Journal of Colloid Interface Science*. 2004, vol, 274, p.594-601.

81)- HAMEEDE.B.valuation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater*,2010,vol,162 ,p. 939-994.

82)- YANG .T,LUA.A. *Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation*. *J Colloid Interface Sci*. 2003,vol,267, p. 408–417

83) -SILVERSTEIB.M,BASSLER.G,MORRIL .T. *Identification spectrométrique de composés organiques*, Bruxelles ; Bouek. 1991,p.336.

84)-AKSAS, H. *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels* . Thèse de doctorat : Génie des procédé. Boumerdesse : Université de Ahmed Bougara Boumerdes,2013,135p.

85)- LYNCH.J *analyses physico chimiques des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation*.Paris :Technip,2001,p.246.

86)-ISRAEL VOGEL .A , MENDHAM. J ,MONIQUE MOTTET. J. *Analyse chimique quantitative de Vogel*.Bruxelles :De boek,2006,p.738.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 87)-PURKAIT .M, MAITI .A, DAS GUPTA .S,DE.S. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 2007,vol.145 ,p. 287–295
- 88)-KARAGOZOLU .B,TASD EMIR.M,DEMIRBAS ,E. The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon : Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater*, 2007,vol,147, p .297- 306.
- 89)- SOMASEKHRA REDDYA .M, SIVARAMAKRISHNA. S ,VARADA REDDY. B. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials* ,2012, vol,203–204,p.118–127.
- 90)-GUPTA. V, MITTAL .A GAJB .V .*Adsorption and desorption studies of water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materiels. J. Colloid. Interf. Sci.*, 2005,vol,p.284,89-98.
- 91)- TSAI .W, HSU .H, YI SU ,T, NYOU .M. The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. *J. Hazard. Mater*,2007,vol.147, p.1056-1062.
- 92)-SAKR.F, DENNAOUI. A, ELOURDI . M.. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus. *J. Mater. Environ. Sci*,2015, vol, 6 (2),p.397-406.
- 93)-HO.Y. Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern.,*Water Res.*,2003,vol.37,p.2323-2330.
- 94)-DAWOOD.S. SENS.T. Removal of anionicdye congo red from aqueus solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic , kinetics, mechanism and process design. *Water Research* ,2012, vol,46,p. 1933-1946.

RÉSUMÉ

L'objectif de la présente étude porte sur la valorisation d'un matériau naturel issu de l'agriculture (noyaux de jujube) pour l'élimination par adsorption d'un colorant toxique, le rouge Congo en milieu aqueux. La caractérisation de ce matériau a bien montré la possibilité de sa valorisation. Le matériau a d'abord été transformé en charbon actif par carbonisation puis activé chimiquement avec de l'acide sulfurique en vue d'améliorer ses capacités adsorptives. Le charbon actif a été caractérisé par toute une gamme d'analyse physico-chimique et spectrale. En vue de tester les performances du charbon actif préparé, des essais d'adsorption du RC ont été réalisés. L'influence des différents paramètres sur l'adsorption (temps de contact, masse de l'adsorbant, température, pH et concentration initiale de la solution) a également été étudiée. La modélisation des isothermes d'adsorption a été réalisée par l'exploitation de deux modèles empiriques : Langmuir et Freundlich.

Mots clés : Acide sulfurique, adsorption, charbon actif, noyaux de jujube, rouge congo

المخلص

إن الهدف من هذه الدراسة هو تفعيل مادة طبيعية زراعية (نوى العناب) من أجل إزالتها بالامتزاز لصبغة أحمر الكونغو السامة داخل وسط مائي. وقد أظهرت فعلا خصائص هذه المادة إمكانية تفعيلها، حيث أنه قد تم تحويلها إلى كربون نشيط عن طريق عملية التفحيم و من ثم تفعيلها كيميائيا بحمض السلفوريك لتحسين قدراتها على الامتزاز، كما تم تمييز الكربون النشط بمجموعة كاملة من التحليل الفيزيوكيميائية و الطيفية. ومن أجل اختبار أداء الكربون النشط قد تم القيام بتجارب الامتزاز، كما تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة على عملية الامتزاز كزمن الاتصال و الكتلة (أو كتلة الممتز) المراد امتزازها، ودرجة الحرارة و درجة الحموضة و التركيز الأولي للمحلول. تم تنفيذ نموذجية ايزوثيرمات الامتزاز باتباع نموذجين تجريبيين وهما تجربة انجميور و تجربة فروندليتش.

الكلمات المفتاح للبحث: أحمر الكونغو، الامتزاز، حمض السلفوريك، الكربون النشط، نوى العناب.

ABSTRACT

The objective of this study is about the valorization of natural material derived from agriculture (jujube stone) for elimination by adsorption of a toxic dye, Congo red in an aqueous medium. The characterization of this material has clearly shown the possibility of its valorization. The material was firstly transformed into activated carbon by carbonization, and then it was chemically activated with sulfuric acid in order to improve its adsorptive capacities. The activated carbon has been characterized by a whole range of physicochemical and spectral analysis. In order to test the performance of the prepared activated carbon, many adsorption tests of the RC were carried out. We also studied the influence of the different parameters on the adsorption (contact time, mass of the adsorbent, temperature, pH and initial concentration of solution). The modeling of adsorption isotherms was carried out by the use of two empirical models: Langmuir and Freundlich.

Key words: activated carbon, adsorption, Congo red, Jujube stone, sulfuric acid.