

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



Mémoire

Présenté par

MEHENNAOUI Housseem
TAFAT Azzeddine

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GENIE DES PROCEDES
Spécialité : Génie chimique

**Etude d'élimination de violet de gentiane par les
noyaux de datte a l'état brut et traités par une
solution alcaline**

Soutenu le 26 / 09 / 2018

Devant le jury composé de :

Lounici H	Professeur	UAMO, Bouira	Président
Zaabar A	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Ait ali S	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mouni L	Professeur	UAMO, Bouira	Rapporteur
Hamdad B	Doctorante	UAMO, Bouira	Co-Rapporteur

REMERCIEMENTS

Tous d'abord, Nous remercions notre créateur « Allah », le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la santé, la patience et la volonté pour réaliser ce Modeste travail.

*Nous tenons à remercier notre encadreur Monsieur **L.MOUNI**, professeur à l'UAMOB pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour ses orientations et ses conseils.*

*Notre remerciement à **Mlle .HAMDAD.B**, (Co-promotrice), pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements. Merci pour sa gentillesse.*

Nous remercions également, Les membres du jury de nous avoir fait l'honneur de juger ce mémoire. Veuillez accepter l'expression de notre vive gratitude.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie des procédés et chimie appliqué à l'université de Bouira. Nous souhaitons remercier **Mme Hamani** chef de ce laboratoire pour son accueil.*

Nos remerciements à tous les membres du laboratoire de génie des procédés, pour les aides techniques.

Enfin, nous remercions, tous les amis et les collègues, toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de notre travail.

MEHENNAOUI Houssem

TAFAT Azzeddine

Dédicace

C'est accompagné d'un vent de tendresse et d'affection que j'adresse milles merci aux deux êtres qui me sont les plus chers à

« Mes parents ».

Merci à vous de m'avoir laissé la liberté de choisir, d'avoir toujours répondu

« Présent » quand j'avais besoin de quoique ce soit. Et sachez qu'aucune dédicace et aucun mot ne pourront exprimer la profondeur de mes sentiments pour vous ;

Mes remerciements les plus chaleureux se dirigent à présent vers:

✚ **Ma grande sœur Imen** et son mari Sofian et leurs filles **Melissa et Maram.**

✚ **Mes frères Sidali et Walid.**

✚ **Mes chers grands parents.**

✚ **Mes tantes et oncles.**

✚ **Toute la famille Tafat et Benmansour.**

✚ **Tous mes amies** et tous ceux que je connais qui m'ont souhaité la réussite et à toute la promotion 2018 de génie des procédés, à qui je souhaite un bon parcours.

Tafat Azzeddine

Dédicace

Que ce travail témoigne de mes respects :

A mes chers parents

Aucune dédicaces aussi parfaite et douce soit-elle, ne
saurait exprimer

toute ma reconnaissance et tout je vous porte.

Ce travail représente le fruit de votre soutien, vos
sacrifices,

A tous mes amis spécialement le groupe de Génie
Chimique sans exception.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour
que ce projet soit possible

je vous dis merci.

Mehennaoui Housseem

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1

PREMIERE PARTIE : étude bibliographique

Chapitre I : Les colorants

I.1. Origine des colorants	4
I.2. Définition	4
I.3. Classification des colorants.....	5
I.3.1. Classification technique	5
I.3.1.1. Les colorants naturels	5
I.3.1.2. Les colorants synthétiques	6
I.3.2. La classification technologique.....	6
I.3.3. Selon la structure chimique.....	6
I.3.3.1. Les colorants azoïques	6
I.3.3.2. Les colorants du triphénylméthane	7
I.3.3.3. Les colorants indigoïdes	7
I.3.3.4. Les colorants anthraquinoniques.....	8
I.3.3.5. Les colorants phtalocyanines	8
I.3.3.6. Les colorants xanthènes	8
I.3.3.7. Les colorants soufrés.....	9
I.3.3.8. Les colorants nitrés et nitrosés	9
I.3.4. Classification tinctoriale	9
I.3.4.1. Les colorants acides ou anioniques.....	9
I.3.4.2. Les colorants basiques ou cationiques	10
I.3.4.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	10
I.3.4.4. Les colorants de cuve.....	11
I.3.4.5. Les colorants réactifs	12
I.3.4.6. Les colorants directs	12
I.3.4.7. Les colorants à mordants	12
I.3.4.8. Les colorants dispersés	13
I.4. Application des colorants.....	13
I.5. Aspect toxicologique et impact environnemental.....	13
I.6. Normes et réglementation	15
I.7. Traitement des colorants	16
I.7.1. Procédés physico-chimiques	16
I.7.2. Procédés biologiques	18
I.8. Généralités sur le colorant utilisé dans notre étude (violet de gentiane)	19
I.8.1. Description générale	19
I.8.2. Structure du méthyle violet 2B (violet de gentiane)	20
I.8.3. Utilisation et application violet de gentiane.....	20
I.8.4. Toxicité violet de gentiane.....	20

Chapitre II : Adsorption et Adsorbants

II.1. Introduction	21
II.2. Définition et principe.....	21
II.3. Type d'adsorption.....	22
II.4. La différence entre les deux types d'adsorption	23
II.5. Mécanisme d'adsorption.....	24
II.6. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption	25
II.7. Les différents adsorbants	26
II.7.1. Adsorbants minéraux.....	27
II.7.2. Les Bio adsorbants.....	28
II.8. Les modèles d'adsorption	28
II.8.1. Modèle de Langmuir	28
II.8.2. Modèle de Freundlich.....	29
II.8.3. La théorie de BET.....	30
II.9. Les isothermes d'adsorption.....	31
II.9.1. Les différents types d'isothermes	31
II.10. La cinétique d'adsorption	33
II.10.1. Cinétique du pseudo premier ordre	33
II.10.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre.....	34
II.11. Application de l'adsorption	34
II.12. Généralités sur l'adsorbant utilisé dans notre étude (les Noyaux de Dattes ND).....	35
II.12.1. Origine des noyaux de dattes.....	35
II.12.2. Caractérisations physico - chimique de ND	35
II.12.2.1. Caractérisation physiques (la morphologie) de ND	36
II.12.2.2. Caractérisation chimiques du ND.....	36
II.12.3. Différentes utilisations des noyaux de dattes	37
II.12.3.1. Alimentation animale	37
II.12.3.2. Fabrication de charbon actif	38
II.12.3.3. Autres utilisations	38

Chapitre III : Etude de la préparation de charbon actif à partir des matériaux végétaux

III.1. Introduction	39
III.2. Origine de charbon.....	39
III.3. Définition	40
III.4. Qualité et Performances	41
III.5. Utilisations	41
III.5.1. Filtration.....	41
III.5.2. Chimie	42
III.6. Fabrication de charbon actif.....	42
III.6.1. Carbonisation	43
III.6.2. Activation	44
III.6.3. Préparation du charbon actif à base des noyaux de dattes	45
III.7. Conclusion.....	45

DEUXIEME PARTIE : Etude expérimentale

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

IV.1. Introduction.....	46
IV.2. Objectif de cette étude.....	46
IV.3. Matériel utilisé	46
IV.4. Réactifs et produits.....	47
IV.5. Présentation du colorant étudié	47
IV.6. Préparation des adsorbants.....	48
IV.6.1. Préparation des noyaux	48
IV.6.2. Préparation de la poudre brute à partir des noyaux.....	48
IV.6.3. Préparation du charbon à base des noyaux de dattes	49
IV.6.3.1. Noyaux de dattes carbonisées	49
IV.6.3.2. Activation de charbon carbonisé.....	50
IV.7. Caractérisation de la poudre des noyaux de dattes	50
IV.7.1. Densité apparente.....	50
IV.7.2. Granulométrie	51
IV.7.3. Spectroscopie Infrarouge	51
IV.7.4. pH du point de charge nulle de l'adsorbant	52
IV.7.5. Taux d'humidité.....	53
IV.7.6. Taux de cendres	53
IV.8. Procédure expérimentale.....	53
IV.8.1. Etude paramétrique	55
IV.8.1.1. Effet de temps de contact.....	55
IV.8.1.2. Effet de concentration initiale en colorant	56
IV.8.1.3. Effet de masse d'adsorbant	56
IV.8.1.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption.....	56
IV.8.1.5. Effet de Température	56
IV.9. La spectrophotométrie UV-Visible.....	56
IV.10. La droite d'étalonnage	57

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Introduction	59
V.2. Caractérisations de la poudre des noyaux de dattes	59
V.2.1. Granulométrie.....	59
V.2.2. pH du point de charge nulle (pH _{pzc})	60
V.2.3. Spectroscopie infrarouge du PND et CND.....	61
V.3. Courbe d'étalonnage.....	62
V.4. Optimisation de la température de carbonisation de PND	62
V.5. Adsorption VG sur les deux d'adsorbants.....	63

V.5.1. Adsorption du VG sur PND	63
V.5.1.1. Influence de temps de contact	63
V.5.1.2. Influence de la concentration initiale en colorant	64
V.5.1.3. Influence de la masse d'adsorbant.....	66
V.5.1.4. Influence de pH de la solution sur l'adsorption	67
V.5.1.5. Influence de la température	68
V.5.1.6. Cinétiques d'adsorption du VG sur PND	69
V.5.1.7. Isothermes d'adsorption du VG sur PND.....	71
V.5.2. Adsorption du VG sur CND	73
V.5.2.1. Influence de temps de contact	73
V.5.2.2. Influence de la concentration initiale en colorant	74
V.5.2.3. Influence de la masse d'adsorbant.....	75
V.5.2.4. Influence du pH initial sur l'adsorption	77
V.5.2.5. Influence de la température	78
V.5.2.6. Cinétiques d'adsorption du VG sur CND.....	78
V.5.2.7. Isothermes d'adsorption du VG sur CND	80
Conclusion générale	82
Références bibliographique	83

Chapitre I : Les colorants

Figure I.1 : Domaines d'absorption de la lumière visible.....	4
Figure I.2 : Exemple de colorant Azoïque	7
Figure I.3 : Exemple de colorant triphénylméthane.....	7
Figure I.4 : Exemple de colorant indigoïdes	7
Figure I.5 : Exemple de colorant anthraquinonique.....	8
Figure I.6 : Exemple de colorant phtalocyanines.....	8
Figure I.7 : Exemple de colorant xanthènes.....	8
Figure I.8 : Exemple de colorant nitré	9
Figure I.9 : Exemple de colorant acide	10
Figure I.10 : Exemple de colorant basique	10
Figure I.11 : Exemple de colorant Azoïque insoluble	11
Figure I.12 : Exemple de Colorant de cuve	11
Figure I.13 : Exemple de Colorant à mordants	13

Chapitre II: Adsorption et Adsorbants

Figure II.1 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	22
Figure II.2 : Présentation schématique de l'adsorption physique.....	22
Figure II.3 : Présentation schématique de l'adsorption chimique	23
Figure II.4 : Schéma expliquant le phénomène d'adsorption	24
Figure II.5 : Classification de Giles et all	32
Figure II.6 : Noyau de dattes	36

Chapitre III : Etude de la préparation de charbon actif à partir des matériaux végétaux

Figure III.1 : Formation du charbon	40
Figure III.2 : Charbon actif.....	40
Figure III.3 : Les étapes de fabrication du charbon actif.....	43

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

Figure IV.1 : Violet de gentiane	48
Figure IV.2 : Noyaux extraits des dattes.....	48
Figure IV.3 : Les étapes de préparation la poudre brute des noyaux de dattes.....	49
Figure IV.4 : Poudre des noyaux de dattes carbonisée	49
Figure IV.5 : Prétraitement chimique des noyaux de datte.....	50
Figure IV.6 : Ajustement du pH du mélange.....	50
Figure IV.7 : Charbon actif a base des noyaux de dattes.....	50
Figure IV.8 : Spectrophotomètre infrarouge IR-TF.....	52
Figure IV.9 : Les solutions de KNO ₃ à différents pH	52
Figure IV.10 : Système d'agitation (jar test)	54
Figure IV.11 : Tableau de programmation montre la vitesse d'agitation	54

Figure IV.12 : Montage (bain-marie, agitateur mécanique)	54
Figure IV.13 : Centrifugeuse	54
Figure IV.14 : Spectrophotomètre UV visible	55

Chapitre V : Résultats et discussions

Figure V.1 : Détermination du pHpzc	60
Figure V.2 : Spectre IR-TF de PND et CND	61
Figure V.3 : Courbe d'étalonnage du VG	62
Figure V.4 : Taux de rétention de VG après 1h et à 24 h de temps de contact	62
Figure V.5 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du VG sur PND.....	63
Figure V.6 : Le taux d'élimination du VG sur PND en fonction du temps de contact	63
Figure V.7 : Evolution des cinétiques de décoloration en fonction de la charge en colorants	64
Figure V.8 : Influence de la charge en colorants sur le rendement de décoloration.	64
Figure V.9 : Evolution des capacités d'adsorption après 150 mn en fonction de la charge initiale en colorant	65
Figure V.10 : Le taux d'élimination du VG sur PND après 150 mn en fonction de la charge initiale en colorants	65
Figure V.11 : Influence de la teneur en PND sur les cinétiques de décoloration	66
Figure V.12 : Influence de la teneur en PND sur les rendements de décoloration	66
Figure V.13 : Le taux d'élimination du VG sur PND après 150 mn en fonction de la masse	66
Figure V.14 : Evolution du rendement de la dégradation du VG en fonction du temps pour différentes valeurs de pH.....	67
Figure V.15 : Evolution des capacités d'adsorption après 150 mn en fonction de pH	67
Figure V.16 : Le taux d'élimination du VG sur PND après 150 mn en fonction du pH	68
Figure V.17 : Evolution des capacités d'adsorption après 150 mn en fonction de la température.....	68
Figure V.18 : Le taux d'élimination du VG sur PND après 150 en fonction de la température..	69
Figure V.19 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre du VG sur PND.....	69
Figure V.20 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre du VG sur PND.....	70
Figure V.21 : Isotherme d'adsorption du VG sur PND	71
Figure V.22 : Isothermes d'adsorption du VG sur PND selon le modèle de Langmuir.	72
Figure V.23 : Isothermes d'adsorption du VG sur PND selon le modèle de Freundlich.....	72
Figure V.24 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du VG sur CND	73
Figure V.25 : Le taux d'élimination du VG sur CND en fonction du temps de contact.....	73
Figure V.26 : Evolution des cinétiques de décoloration en fonction de la charge en colorants ..	74
Figure V.27 : Influence de la charge en colorants sur le rendement de décoloration.	74
Figure V.28 : Le taux d'élimination du VG sur CND après 150 mn en fonction de la charge initiale en colorants	75
Figure V.29 : Influence de la teneur en CND sur les cinétiques de décoloration.	75
Figure V.30 : Influence de la teneur en CND sur les rendements de décoloration des solutions du VG.....	76
Figure V.31 : Le taux d'élimination du VG sur CND après 150 mn en fonction de la masse	76

Figure V.32 : Evolution du rendement de la dégradation du VG en fonction du temps pour différentes valeurs de pH.....	77
Figure V.33 : Le taux d'élimination du VG sur CND après 150 mn en fonction du pH.....	77
Figure V.34 : Le taux d'élimination du VG sur CND après 150 mn en fonction de la température.....	78
Figure V.35 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre du VG sur PND.....	79
Figure V.36 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre du VG sur CND	79
Figure V.37 : Isotherme d'adsorption du VG sur CND.....	80
Figure V.38 : Isothermes d'adsorption du VG sur CND selon le modèle de Langmuir.....	81
Figure V.39 : Isothermes d'adsorption du VG sur CND selon le modèle de Freundlich.....	81

Chapitre I : Les colorants

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	5
Tableau I.2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles	16
Tableau I.3 : Structures chimiques de MV 6B, 2B et 10B	19

Chapitre II : Adsorption et Adsorbants

Tableau II.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	24
Tableau II.2 : La composition chimique de noyau de dattes	37

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

Tableau IV.1 : Le matériel utilisé durant notre travail	46
Tableau IV.2 : Propriétés du Violet de Gentiane.....	47
Tableau IV.3 : Valeurs d'absorbance = $f(C)$ à $\lambda_{\max} = 590$ nm pour VG.....	58

Chapitre V : Résultats et discussions

Tableau V.1 : Caractérisations physicochimiques de la poudre noyaux de dattes	59
Tableau V.2 : Résultats de l'analyse granulométrique de la PND.....	60
Tableau V.3 : Paramètres cinétiques du pseudo-premier et pseudo-second ordre pour la rétention du VG par PND	70
Tableau V.4 : Les paramètres des isothermes d'adsorption du VG sur PND.....	72
Tableau V.5 : Paramètres cinétiques du pseudo-premier et pseudo-second ordre pour la rétention du VG par CND	80
Tableau V.6 : Les paramètres des isothermes d'adsorption du VG sur CND.....	81

A	Absorbance
BET	Brunauer, Emmet et Taller
C	Cendres
C I	Couleur Index
CND	Charbon noyaux de dattes
d	Diamètre
D	Densité
DBO	Demande biochimique en oxygène
DBC5	Demande biologique en oxygène mesurée sur une période de 5 jours.
DCO	Demande chimique en oxygène
dm	Diamètre moyen
E°	potentiel redox
ESH	Electrode standard à hydrogène
h	Heure
H	Humidité
IR-TF	Spectroscopie Infrarouge-Transformée de Fourier
mn	Minute
MO	Matière organique
MV	Méthylène de violet
ND	Noyaux de Dattes
nm	Nanomètre.
OH•	Radicaux hydroxyles.
pH	Potentiel Hydrogène
pHf	pH finale
pHi	pH initial
pHpzc	pH Point of zéro charge (point de charge nulle)
PND	Poudre des noyaux de dattes
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
rpm	Révolutions per minute (tours_par_minute)
UV	Ultra-violet
Va	Vitesse
VG	Violet de gentiane

Introduction
générale

Avec l'essor et le développement du secteur industriel, le problème de la pollution reste le sujet d'intérêt de nombreux scientifiques puisqu'il touche plusieurs secteurs vitaux de la société.

La pollution des eaux et des sols, qu'elles soient accidentelle ou volontaire, par certains produits chimiques d'origine industrielles, ou agricoles (pesticides, engrais) déversés dans la nature touche aussi bien les eaux de surfaces (océans, rivières, lacs) que les eaux souterraines.

Cette pollution peut provoquer des effets néfastes sur l'environnement, la santé humaine et surtout la qualité de l'eau consommable. La pollution des eaux issues des rejets industriels est devenu aujourd'hui un sérieux problème dans plusieurs pays. Il est bien connu que certains produits chimiques sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants quand leurs concentrations dépassent les limites de tolérance normalisées.

Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Parmi ces produits chimiques nocifs les colorants synthétiques. Ce sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries: papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agriculture, produits pharmaceutiques, tannage du cuir, les cellules photo électrochimiques et dans les diagnostics médicaux. Ils sont connus par leur stabilité, leur capacité récalcitrante, ce qui les rend très dangereux pour la santé humaine, du fait qu'ils sont toxiques, cancérogène, mutagènes et difficilement biodégradables.

Il existe plusieurs classes de colorants : chimique, tinctoriale, technique et technologique.

Le colorant violet de gentiane, est choisi pour notre étude en tant que colorant synthétique de la classe chimique, il est sous forme d'une poudre de couleur verte foncée, soluble dans l'eau, afin de tester sous différentes conditions son comportement de fixation sur un support adsorbant, autrement dit sa décontamination. Ceci a incité les chercheurs à trouver des procédés efficaces, moins coûteux, pour leurs éliminations.

Il existe plusieurs méthodes de dépollution des effluents de ces produits selon le type de l'industrie et le type de rejet. On peut citer, les traitements biologiques, l'oxydation chimique, la dégradation photochimique, l'osmose inverse, la séparation membranaire, la coagulation-floculation, l'absorption et en particulier la technique l'adsorption.

Le traitement par la technique d'adsorption relativement facile à mettre en œuvre est de plus en plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat.

C'est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques.

L'adsorption par les charbons actifs est connue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées. Néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante.

Ces dernières années, de nombreux chercheurs sont focalisés sur la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels, d'arbres fruitiers, coquilles d'œufs, déchets de palmiers ou encore la sciure de bois, pour les utiliser en qualité de bioadsorbant. A titre d'exemple plusieurs travaux de recherches ont été consacrés à la valorisation des noyaux de dattes sous forme de charbon actif.

Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester un bioadsorbant à base de noyaux de dattes de la moyenne qualité issu de la région de Biskra.

L'objectif de cette étude consiste à la valorisation des noyaux de dattes en les utilisant comme adsorbant et vérifier son efficacité dans les traitements des eaux polluées.

L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la température, le pH et la masse d'adsorbant seront exposés, ainsi que les mesures des principales caractéristiques physicochimiques des noyaux de dattes. Les modélisations de cinétique et isotherme seront aussi étudiées.

Ce travail est agencé en deux parties principales, comprenant au totale cinq chapitres.

La première partie: titrée sous l'appellation " Etude bibliographique". Elle est subdivisée en trois chapitres :

➤ **Chapitre I:** Consacré à l'étude des colorants, nous présentons quelques généralités sur les colorants, leur classification, utilisation, traitement et quelques notions sur leurs toxicités.

➤ **Chapitre II:** Dans ce chapitre nous avons donné quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, il aborde principalement les types d'adsorption et les facteurs y influençant, les isothermes, la cinétique d'adsorption et les modèles utilisés pour la description de ce phénomène, en plus des généralités sur l'adsorbant utilisé dans notre étude et ces caractéristiques physico - chimique.

➤ **Chapitre III:** Traite la préparation de charbon actif à partir des matériaux végétaux.

Il sera analysé la qualité et les performances, l'utilisations, la fabrication, le mode de préparation et l'activation du charbon actif.

La seconde partie: titrée sous l'appellation "Etude expérimentale". Elle est subdivisée en deux chapitres :

➤ **Chapitre IV:** Présente l'ensemble des moyens mis en œuvre et décrit les méthodes de travail au laboratoire pour réaliser les travaux.

➤ **Chapitre V:** Est consacré aux résultats et discussions sur l'élimination du violet de gentiane par le procédé d'adsorption.

Enfin, l'étude est terminée par une conclusion générale.

PREMIERE

PARTIE

Etude bibliographie

Chapitre I
Les colorants

I.1. Origine des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements,...etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle, végétale comme l'indigo (colorant bleu), l'alizarine (colorant rouge) et le lutéoline (colorant jaune) ou animale comme le pourpre des phéniciens extrait du mollusque Murex Brandaris, le rouge de cochenille et de kermès obtenus à partir d'insectes.

Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. Le progrès dans la chimie des colorants a permis la fabrication d'un nombre diversifié de colorants dans la moitié du 19^{ème} siècle d'où la naissance des colorants synthétiques.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait suivie par d'autres.

De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1].

I.2. Définition

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [2,3]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm).

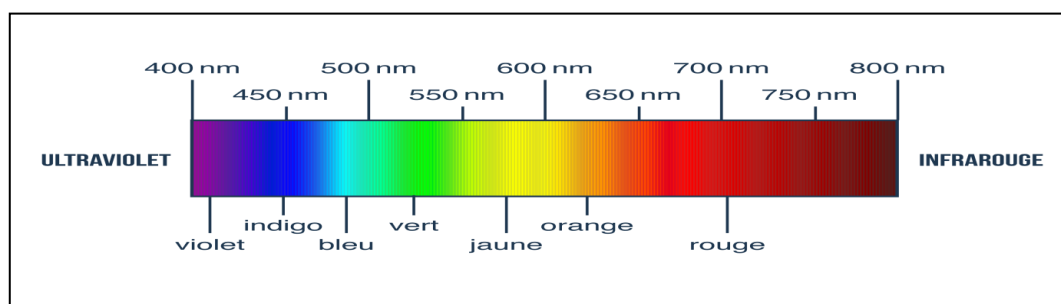


Figure I.1 : Domaines d'absorption de la lumière visible.

En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (Tableau I.1) [4]. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires ...etc.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Groupements chromophore	Groupements auxochrome
Azo -N=N-	Amine tertiaire -NR ₂
Azométhine —CH=N-	Amine secondaire —NHR
Azoxy —N=N=O	Amine primaire —NH ₂
Nitro -NO ₂	Hydroxyl —OH
Nitroso -N=O	Métoxy -OCH ₃
Carbonyl CO	Iode -I
Thio CS	Brome —Br
Ethényle C=C	Chlore -Cl

I.3. Classification des colorants

La classification des colorants peut se faire suivant la technologie, la structure chimique et la nature tinctoriale.

I.3.1. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro-solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [5].

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Les colorants naturels.
- Les colorants synthétiques.

I.3.1.1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple: garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise plus 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 [6].

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) [7]. Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. 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 [8].

I.3.2. La classification technologique

Cette classification comprend trois éléments [9]:

- Le nom générique de la classe d'application;
- La couleur;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colore index".

L'index des couleurs (en anglais color index noté C.I) est un système qui répertorie l'essentiel des colorants mis sur le marché. L'index sert comme base de données pour les références de manufacturées et des produits associés. Chaque colorant dans l'index de couleur porte un numéro de référence. Exemple, le bleu de méthylène est représenté par le CI 52015.

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...etc). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée.

I.3.3. Selon la structure chimique

Le classement d'après la structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, qui consiste le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [5,10].

I.3.3.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par la présence du groupe fonctionnel azo ($-N=N-$), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo [4].

Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques. Ils sont toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques.

Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale des matières colorantes [11,12].

Les colorants azoïques se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau.

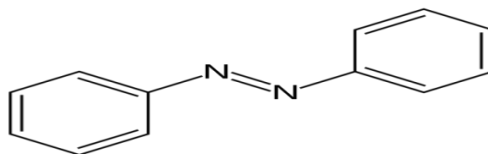


Figure I.2 : Exemple de colorant Azoïque.

I.3.3.2. Les colorants du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuance. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton.

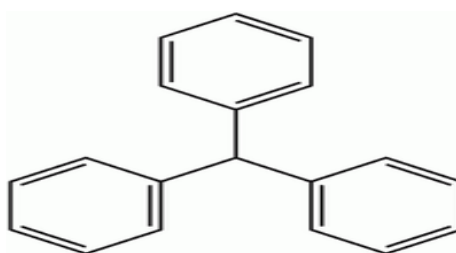


Figure I.3 : Exemple de colorant triphénylméthane.

I.3.3.3. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [13].

Les substances indigoïdes sont utilisées comme colorants dans le domaine du textile, comme additifs dans le domaine pharmaceutique, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [14]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même.

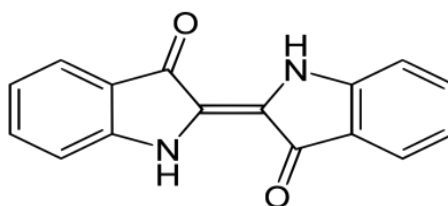


Figure I.4 : Exemple de colorant indigoïdes.

I.3.3.4. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérive de l'antracène, leur chromophore est un noyau quiconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou aminés.

Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [4].

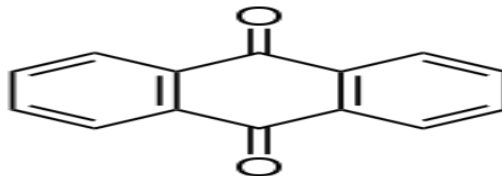


Figure I.5 : Exemple de colorant anthraquinonique.

I.3.3.5. Les colorants phtalocyanines

Ont une structure complexe basée sur un atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ...etc.) [15]. Ils sont employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.

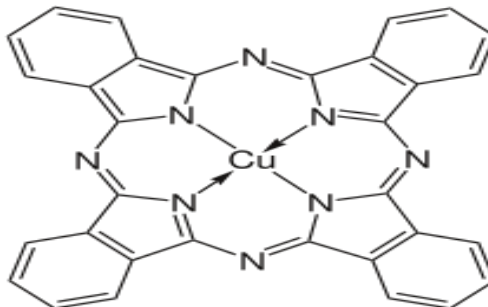


Figure I.6 : Exemple de colorant phtalocyanines.

I.3.3.6. Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur propriété de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est bien établie.

Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression [16].

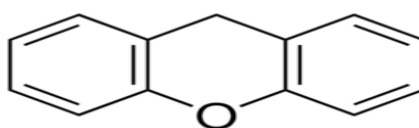


Figure I.7 : Exemple de colorant xanthènes.

I.3.3.7. Les colorants soufrés

Ils sont obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques, insoluble dans l'eau mais peuvent être rendu soluble par addition de sulfure de sodium. Ils sont utilisés pour la teinture de coton.

I.3.3.8. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés sont caractérisés par la présence de groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés), leur structure est simple, ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont encore utilisés, du fait de leur prix très modéré, lié à la simplicité de leur structure moléculaire [17].

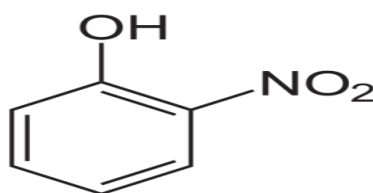


Figure I.8 : Exemple de colorant nitré.

I.3.4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [18]. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Les différentes classes tinctoriales de ces colorants se définie par les groupements auxochromes: acides ou anioniques, basiques ou cationiques, développés ou azoïques insolubles, cuve, réactifs, directs, mordants et dispersés[19].

I.3.4.1. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont nommés ainsi parce qu'ils sont appliqués généralement en bain acide. Ce sont des colorants utilisés essentiellement pour teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide). Les colorants acides sont caractérisés par la présence dans leur molécule d'un ou de plusieurs groupes acides tels que $-\text{SO}_3\text{H}$ (acide sulfonique) ou $-\text{COOH}$ (acide carboxylique). Ils se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de potassium. La fixation des colorants acides sur les fibres se fait par réaction chimique (liaison ionique entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles) dans un bain acide ($\text{pH} < 4,8$), la fibre réagit comme une base.

Les groupes sulfonés $-\text{SO}_3\text{H}$ sont responsables de la solubilité de la molécule du colorant.

Plus la molécule comporte de groupes sulfonés, plus elle est soluble et son pouvoir diffusant au sein de la fibre textile est grand.

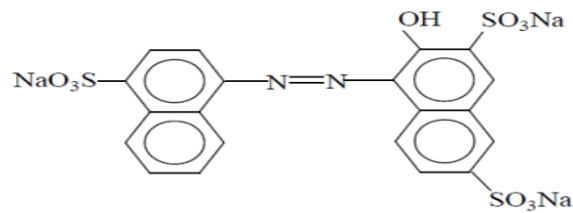


Figure I.9 : Exemple de colorant acide.

I.3.4.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques quaternaire, et parfois un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement remplace l'azote, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau avec une excellente solidité sur les fibres acryliques et ne migrent pas facilement. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Les colorants cationiques ou basiques sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant, ils résistent mal à l'action de la lumière, et de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple, les fibres acryliques, ils donnent des coloris très résistants.

Un modèle de structure est représenté dans la figure (I.10).

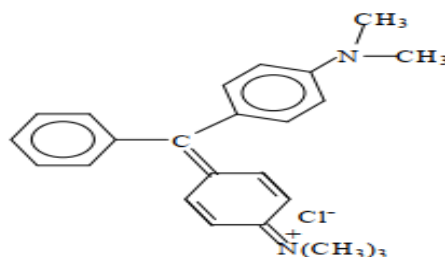


Figure I.10 : Exemple de colorant basique.

I.3.4.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол (copulant).

Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [20].

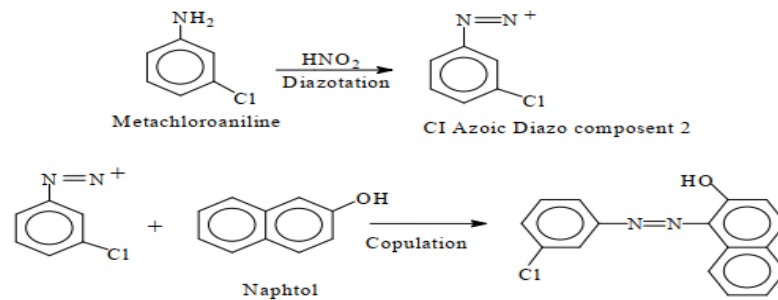


Figure I.11 : Exemple de colorant Azoïque insoluble.

I.3.4.4. Les colorants de cuve

L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par un réducteur tel que le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

Le produit de réduction est incolore ou blanc et soluble dans l'eau.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment, en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [21].

Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation, ils possèdent une excellente solidité et stabilité à la lumière et au lavage, c'est pour cette raison qu'on les utilise comme pigments.

Ils s'utilisent pour la teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques, et on peut également les appliquer à la teinture des mélanges de polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie.

Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [22].

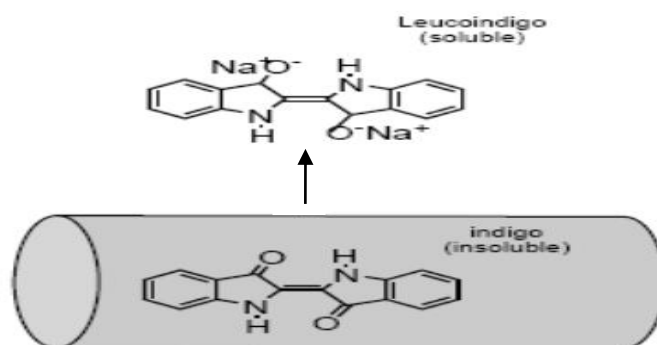


Figure I.12 : Exemple de Colorant de cuve.

I.3.4.5. Les colorants réactifs

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore), issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine, sur laquelle est fixé un ou plusieurs groupement réactifs électrophile destiné à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides.

Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone ($-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres.

Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [20]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, ...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [23].

I.3.4.6. Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres.

Les colorants directs sont des colorants à caractères anioniques ($\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$) qui contiennent un ou plusieurs groupes de solubilisations (principalement des groupes acides sulfoniques et parfois sont remplacés par des groupes carboxyliques) qui sont ionisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres.

I.3.4.7. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [20].

Les colorants à mordant étant solubles nécessitent un traitement pour favoriser leur fixation sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr).

Le chrome est le métal le plus utilisé. Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple, par l'intermédiaire de groupes hydroxyles voisins.

Un exemple de ce type de colorants « Colorant CI mordant Blue 9 » est représenté dans la figure (I.13).

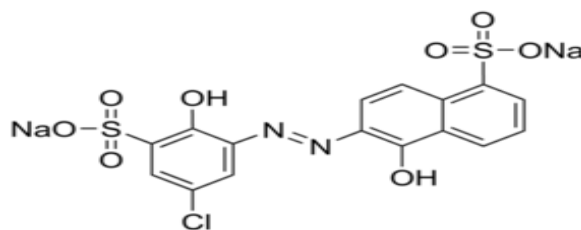


Figure I.13: Exemple de Colorant à mordants.

I.3.4.8. Les colorants dispersés

Ce sont des composés non ioniques, peu solubles dans l'eau et solubles dans les phases organiques des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitril...etc). L'affinité colorant-fibre est le résultat de trois types d'interactions: liaisons hydrogène, interactions dipôle-dipôle, forces de Van der Waals. Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [20].

I.4. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents secteurs tels que:

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...etc) ;
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment: peintures (pigments), matériaux de construction céramiques,...etc;
- Dans l'imprimerie (encres, papier) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique ;
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...etc).

I.5. Aspect toxicologique et impact environnemental

Les colorants sont des composés toxiques ou nocifs, difficilement biodégradables par les microorganismes, ils peuvent entraîner des dangers sur l'environnement, l'être humain et les animaux. L'impact de la pollution des eaux par rejet sont différents selon le niveau de développement des pays. L'effet des polluants organiques est assez particulier à cause de leur bioaccumulation, leur toxicité et leur persistance dans l'environnement.

➤ **Toxicité sur la santé humaine**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [24]. En effet, des chercheurs [25] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [24]. Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chéilite de rouge) [25]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [25]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie: ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [26].

D'autres recherches [27] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de l'hépatomes chez l'homme.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [28].

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs: digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [25].

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [25].

➤ **Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels**

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques.

▪ La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [29].

- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que: l'augmentation de la DBO₅ et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [30].

➤ Impacts Environnementaux

Les colorants rejetés par les industries textiles, les laboratoires, les officines de nettoyage des vêtements, ...etc, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration [31]. Dans l'écosystème, ces eaux résiduaires constituent une source dramatique de pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques, d'eutrophisation des eaux donc une asphyxie des microorganismes et de perturbation de la vie aquatique [32]. Les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière à l'eau. Cette interférence inhibe la photosynthèse des végétaux aquatiques. Par ailleurs, l'élimination des colorants résiduels des eaux usées constitue actuellement une préoccupation écologique majeure. Cette préoccupation se traduit par le danger potentiel de bioaccumulation des sous-produits dans la chaîne alimentaire pouvant affecter l'homme.

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [33].

I.6. Normes et réglementation

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau I.2 précise les limites réglementaires de ces rejets [13]. Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur.

Ainsi, il existe des réglementations sur les colorants azoïques (directive 200/61), le pentachlorophénol (Directive 199/51), le nickel (Directive 1994/27), le cadmium (Directive 1991/338), le mercure (Directive 89/677), les phtalates (Décision 99/815).

Le règlement 552/2009 du 22/06/2009 est venu intégrer l'ensemble de ces textes (repris initialement dans la directive européenne 76/769/CEE) à l'annexe XVII du règlement 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).

Cette annexe reprend donc l'ensemble des réglementations en termes de toxicité, parmi lesquelles on retrouve celles applicables au secteur textile-habillement.

Toutefois, certaines substances ne font pas l'objet d'un texte précis mais peuvent avoir des effets néfastes sur la santé du consommateur ou sur l'environnement comme les colorants allergènes et cancérigènes, exemple le formaldéhyde [34].

Tableau I.2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [34].

Paramètre	Valeur limite
T (°C)	30
PH	6,5-8,5
DBO5 (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décantables (mg/l)	0.4
Matières non dissoutes(mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

I.7. Traitement des colorants

I.7.1. Procédés physico-chimiques

➤ Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux [35]. Le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide. Les adsorbants le plus généralement utilisés sont le charbon actif, cendres volantes, oxydes de métal, zéolites, chitosane, biomasse, et goethites [36,37] et récemment des nanomatériaux sont utilisés tels que: des nanotubes de carbone pour le déplacement des métaux lourds et des polluants organiques [36].

➤ Coagulation - floculation

La coagulation-floculation est un processus physico-chimique par lequel des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés, à l'aide des coagulants et floculant chimiques en espèces plus visibles et séparables. Les particules colloïdales sont déstabiliser tout d'abord par l'addition des sels tels que sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ ou sulfate ferrique ($Fe_2(SO_4)_3$). Les floculant facilitent l'agglomération des particules déstabilisées conduisant à la formation des floes.

Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacué. Les coagulants inorganiques tels Sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) (Alun) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques.

Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé, leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [38].

➤ Filtration sur membranes

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

D'après Taylor et Jacobs, 1996 [39], parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais selon Calabro 1990 [40], l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [41].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation-floculation [13]. En ce qui concerne le traitement des bains de teinture, la nanofiltration est la méthode usuelle et la membrane agit comme un filtre moléculaire.

D'autre part, pour les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve, on procède par microfiltration utilisant une membrane écran.

➤ Les LPOAs

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution au cours de ces vingt dernières années. Elles visent la minéralisation des contaminants organiques en anhydride carbonique (CO_2), eau (H_2O) et éléments inorganiques.

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est: générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques, elles sont caractérisées par la production des radicaux $\text{HO}\cdot$.

I.7.2. Procédés biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes.

Les procédés biologiques se partagent en deux catégories: les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

Le traitement biologique est une méthode, faisant appel à des micro-organismes, qui pourrait être nécessaire à la dégradation des composés organiques synthétiques tels que les colorants.

Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale et aboutir au carbone minéral (CO_2) et à la formation de molécules d'eau (H_2O), comme produits de traitement, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un ou plusieurs composés ayant une structure différente de la molécule mère. Cependant, bon nombre de colorants synthétiques utilisés dans le domaine textile se sont avérés résistants à la biodégradation.

Les procédés biologiques sont souvent assistés par des mesures telles que la DBO et de la DCO.

Principalement, on distingue deux méthodes de biodégradation: aérobie et anaérobie.

➤ **Traitement aérobie**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [42].

Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [42,43]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

➤ **Traitement anaérobie.**

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane.

Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [42,44]. Xu et al, 2000 [45] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

I.8. Généralités sur le colorant utilisé dans notre étude (violet de gentiane)

I.8.1. Description générale

Les violets de méthyle sont une famille de composés organiques de la famille des triphénylméthanés. On compte principalement trois composés dans cette famille, les violets de méthyle 6B, 2B et 10B, dont la seule différence structurale est un groupe méthyle supplémentaire sur le groupe imine par rapport au précédent, ce qui change légèrement sa couleur.

Cette différence structurale observée (la présence d'un groupe méthyle supplémentaire dans MV 10B) est responsable des différentes propriétés physiques et chimiques, qui comprennent l'absorption maximale de la région visible, la solubilité, l'intensité de coloration et la température de fusion [46].

Tableau I.3 : Structures chimiques de MV 6B, 2B et 10B.

Nom	Violet de méthyle 6B	Violet de méthyle 2 B	Violet de méthyle 10 B
Structure			
Formula	$C_{23}H_{26}N_3Cl$	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Numéro CAS		8004-87-3	548-62-9
Numéro Colour Index		42535	42555

Le méthyle violet 2B appelé aussi violet de gentiane est le produit utilisé pour notre étude.

I.8.2. Structure du méthyle violet 2B (violet de gentiane)

Le méthyle violet 2B (MV2B), un colorant basique appartenant à la classe des triphénylméthanes, est un solide vert foncé et se dissout dans l'eau pour donner une couleur violette intense. La structure de MV2B est représentée sur le tableau I.3 [47].

I.8.3. Utilisation et application violet de gentiane

Le violet de gentiane est particulièrement important en raison de ses larges applications dans les textiles, les peintures et les encres d'imprimerie [48,49]. Le VG est souvent utilisé dans la teinture du coton, soie, papier, paille et cuir [50].

Dans les domaines biomédicaux, VG est l'ingrédient actif dans la coloration biologique de Gram pour la classification des bactéries [51,52]. Suite à ses propriétés antibactériennes antifongiques, vermifuges et antiseptiques, il est utilisé comme un agent bactériostatique, dans les médicaments destinés aux animaux [53], comme un désinfectant de la peau externe chez l'homme et comme additif pour l'alimentation des volailles.

I.8.4. Toxicité violet de gentiane

Le violet de gentiane est cancérigène et a été classé comme une molécule récalcitrante puisqu'elle est peu métabolisée par les microbes, n'est pas biodégradable et peut persister dans une variété d'environnements.

Le colorant est responsable de causer une irritation oculaire modérée, ce qui provoque une sensibilité douloureuse à la lumière. Il peut aussi causer la conjonctivite et des lésions permanentes de la cornée, car le produit est cationique. Il est hautement toxique pour les cellules de mammifères et s'il est absorbé en quantités nocives à travers la peau, il peut causer une irritation de la peau et une irritation du tube digestif. L'inhalation de VG peut provoquer une irritation des voies respiratoires.

L'exposition à la matière pendant des périodes prolongées peut provoquer des malformations physiques dans l'embryon en développement (tératogénèse). Elle peut provoquer aussi des nausées, des maux de tête, des vomissements et saignement de nez.

Chapitre II
Adsorption et
Adsorbants

II.1. Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle constitue aujourd'hui une des techniques les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnements et pharmaceutiques [54].

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques. La nature de la surface d'adsorbant va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène [55].

Dans ce chapitre nous allons donner, quelques généralités sur les différents phénomènes d'adsorption, les modèles théoriques de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus.

II.2. Définition et principe

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduit par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës: gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [56]. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

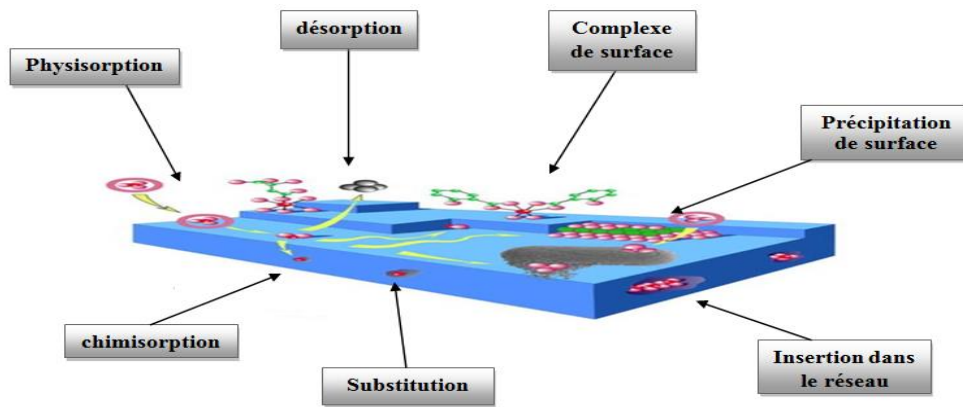


Figure II.1 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l’interface solide/liquide.

L’adsorption implique des phénomènes de diffusion et d’interactions entre la surface de l’adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d’importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface [57,58].

II.3. Type d’adsorption

Suivant l’importance des énergies mises en jeu entre l’adsorbant et l’adsorbat, Les forces responsables du phénomène d’adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d’adsorption: l’adsorption physique "physisorption" et l’adsorption chimique "chimisorption"[59].

➤ **Adsorption physique (physisorption)**

Ce phénomène d’adsorption par les solides est dû à des forces d’interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase fluide (gazeuse ou liquide) se trouvant au contact du solide [60].

Les molécules s’adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) [61,62]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [63,64].

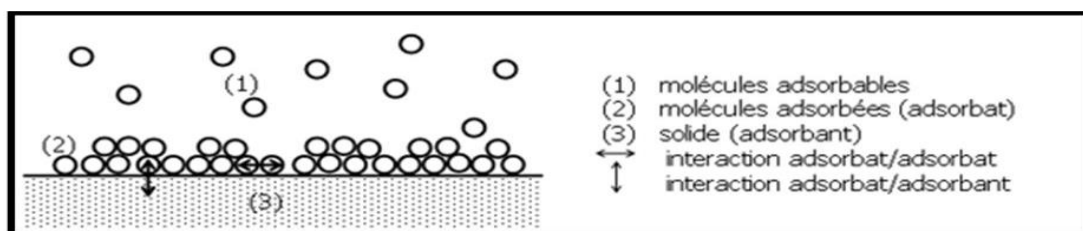


Figure II.2 : Présentation schématique de l’adsorption physique.

Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [60].

➤ Adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant.

Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique entre l'adsorbât et l'adsorbant. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [60].

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée [65].

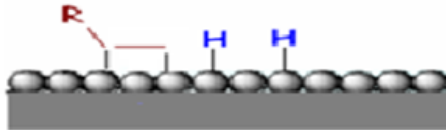


Figure II.3 : Présentation schématique de l'adsorption chimique.

II.4. La différence entre les deux types d'adsorption

La variation de la quantité de chaleur lors de l'adsorption constitue un paramètre du premier ordre dans la caractérisation du phénomène.

Dans le cas de chimisorption l'énergie du processus est beaucoup plus importante, par contre la physisorption n'exige pas l'énergie d'activation et de ce fait elle s'établit rapidement [66].

Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau II.1 ci-après:

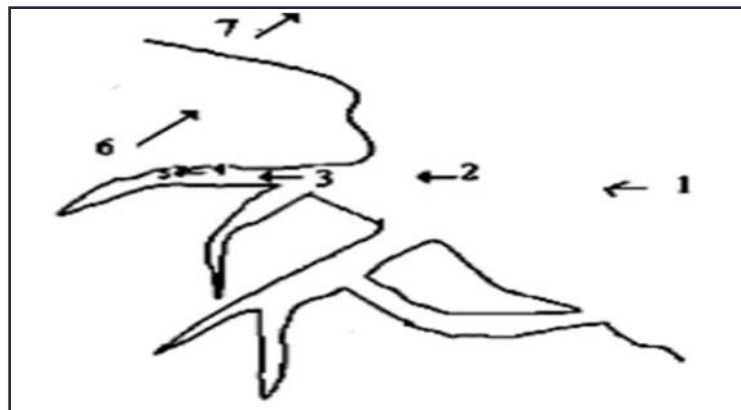
Tableau II.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [67].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 cal/mole
Température de processus	Inferieur à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche

II.5. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption au cours duquel s'effectue un transfert de matière entre l'adsorbat et l'adsorbant se déroule suivant les étapes suivantes [68]:

1. Diffusion des molécules d'adsorbat vers l'interface;
2. Transfert externe à travers la couche limite (diffusion externe);
3. Transfère des molécules d'adsorbats à l'intérieur du volume poreux (diffusion interne);
4. Adsorption en surface;
5. Possibilité de diffusion des molécules d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant;
6. Dégagement de la chaleur due à l'exothermicité du processus;
7. Transfère d'énergie à travers le film et le liquide.

**Figure II.4** : Schéma expliquant le phénomène d'adsorption.

II.6. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur le phénomène d'adsorption, on peut distinguer les facteurs suivants:

➤ La microstructure de l'adsorbant

Les propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, caractérisant le solide adsorbant, jouent un rôle principal dans le phénomène de l'adsorption.

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface interne des pores ouverts, l'irrégularité et la forme externe des particules, la nature et la concentration des groupements fonctionnels de surface [69].

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance.

Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [70, 71].

➤ La nature de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires.

Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [72].

➤ La solubilité

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. Plus la solubilité est grande plus les forces reliant le soluté au solvant sont forte et plus faible sera l'adsorption [73].

➤ La polarité

Une solution polaire aura plus d'affinité pour un solvant (ou pour l'adsorbant) polaire [74].

➤ La température de la solution

La température joue un rôle important dans le processus d'adsorption, puisque c'est un phénomène exothermique. L'augmentation de la température permet d'accroître le pouvoir d'adsorption des composés organiques dans le cas de la chimisorption.

L'accélération du processus d'adsorption associée à l'augmentation de la température s'explique par une diminution de la viscosité de la solution ce qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant [75].

➤ Effet de la suspension

La surface de contact entre l'adsorbant et la solution ainsi que le nombre de sites actifs ou de groupements fonctionnels de la surface d'adsorption, jouent un rôle déterminant dans le phénomène d'adsorption. La dépollution de la solution augmente avec l'accroissement de la concentration en adsorbant. [75].

➤ Le pH

Le pH de la solution joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. Généralement les composés acides s'adsorbent à faible pH et les composés basiques à un pH plus élevé [76].

II.7. Les différents adsorbants

Tous les solides sont considérés comme adsorbants, mais ceux utilisés pour l'adsorption industrielle doivent avoir une surface spécifique importante ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$), reflétant une grande porosité.

La surface spécifique d'un adsorbant est la surface active totale par unité de masse ou de volume.

Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux (ayant des pores de tailles $< 2 \text{ nm}$) ou mésoporeux (ayant des pores de tailles allant de $2 \text{ à } 50 \text{ nm}$). Ils peuvent être naturels ou synthétique et sous forme de granulé, poudre, d'extrudés ou tissu [77].

Le choix d'un adsorbant dépend principalement de son but d'application. D'une façon générale, un adsorbant industriel doit avoir les caractéristiques suivantes [78,79] :

- Une capacité d'adsorption importante ;
- Une régénération facile ;
- Une bonne sélectivité ;
- Une cinétique rapide ;
- Une bonne résistance mécanique, chimique et thermique ;
- Un faible coût.

II.7.1. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

➤ Le Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement. Il est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une grande surface de contact avec le milieu extérieur [80].

➤ L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes, leur faible coût de conditionnement, leur abondance sur tous les continents, leur propriété d'échange d'ions et leur surface spécifique élevée [81].

➤ La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de "n" et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité [82].

➤ L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [83].

➤ Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [84].

II.7.2. Les Bio adsorbants

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables. Le terme biosorbant désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale (morts ou vivants) ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable [80].

II.8. Les modèles d'adsorption

Les modèles les plus couramment cités sont ceux de Langmuir, Freundlich et le BET.

II.8.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple et largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le nombre de site d'adsorption sur la surface est limité;
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule;
- La surface est recouverte au maximum par une couche;
- La réaction d'adsorption est réversible;
- La surface est énergiquement homogène;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans le cas de l'adsorption en solution, la relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par [85]:

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration résiduelle de soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

q_m : capacité maximum d'adsorption du solide ou capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g).

K_L : constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II.2})$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m \times K_L}$, ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre q_m et K_L .

La possibilité d'un processus d'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel, noté R_L , donné par la relation :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (\text{II.3})$$

Où

C_0 : est la concentration initiale en solution (mg/l).

Si $R_L > 1$: les conditions du processus d'adsorption sont défavorables.

Si $R_L < 1$: les conditions du processus d'adsorption sont favorables.

Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.

II.8.2. Modèle de Freundlich

Freundlich représente une adsorption non-idéale sur des surfaces hétérogènes ainsi qu'une adsorption multicouche. Modèle semi empirique traduisant une fixation de faibles quantités de soluté par l'adsorbant. La relation de Freundlich est souvent utilisée pour ajuster graphiquement des points expérimentaux lorsque la relation de Langmuir ne permet pas cet ajustement.

Elle est formulée par la relation suivante [86]:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} = \frac{x}{m} \quad (\text{II.4})$$

La quantité d'impuretés adsorbée est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$x = (C_0 - C_e) \times V \quad (\text{II.5})$$

avec :

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

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

x : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).

m : masse d'adsorbant (g).

K_F et n : Constantes de Freundlich dépendant de la température, K_F représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en solution dans la solution à l'équilibre.

Cette formule est exploitée sous sa forme linéaire :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \times \text{Ln}C_e \quad (\text{II.6})$$

Le tracé de la courbe $\log q_e=f(\log C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K_F et n de Freundlich.

II.8.3. La théorie de BET

La méthode BET (BRUNAUER, EMMETT et TELLER), établie en 1938, est une extension du modèle de Langmuir. Permet de décrire l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide et de mesurer la surface spécifique.

Cette théorie est basée sur les hypothèses suivantes :

- La possibilité de coexistence de couches de différentes épaisseurs;
- Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir;
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant;
- Chaque site est indépendant des sites voisins;
- La chaleur différentielle d'adsorption à partir de la deuxième couche est égale à la chaleur de condensation de la vapeur;
- La chaleur différentielle d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

L'équation de BET s'écrit:

$$q_e = \frac{B \times C Q^0}{(C_s - C)[1 + (B - 1)(C_e / C_s)]} \quad (\text{II.7})$$

Forme linéaire :

$$q_e = \frac{C_e}{(C_s - C_e) \times q_e} = \frac{1}{B \times Q^0} + \frac{B - 1}{B \times Q^0} \frac{C_e}{C_s} \quad (\text{II.8})$$

Où :

q_e : quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g).

Q^0 : capacité ultime d'adsorption (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

C_s : concentration de la matière dissoute à l'état de saturation (mg/l).

B : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

II.9. Les isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption a débuté historiquement par celle des gaz sur des solides que ce soit par Bohart et Adams (1920), Langmuir(1915), ou Freundlich (1906). La modélisation conçue par ces auteurs était également prévue pour des gaz et elle a été transposée par la suite à l'état liquide en remplaçant tout simplement les termes en pression par des termes de concentration puisque c'est la définition même de l'activité chimique d'un soluté en solution dans un milieu dilué [87].

Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Il s'agit de courbes qui représentent la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant « q_e » ou « x/m » et la concentration du soluté à l'équilibre du processus « C_e ». La quantité de soluté adsorbée est calculée au moyen de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} = \frac{x}{m} \quad (\text{II.9})$$

Où

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

C_0 : concentration initiale du soluté (mg/l ou mol/l) .

C_e : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l ou mol/l) .

V : volume de la solution (l) .

m : masse de l'adsorbant (g) .

x : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).

Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbant - adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les isothermes les plus employées pour la représentation des données expérimentales dans le cas d'une adsorption solide liquide, sont celles de Langmuir et Freundlich [88].

II.9.1. Les différents types d'isothermes

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour décrire la relation mathématique entre la concentration d'adsorbât présente dans la phase liquide et celle présente dans la phase solide, à l'équilibre et à une température constante. Il existe différents profils d'isothermes. L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbât-adsorbant.

D'après Giles, Brunauer et all, et selon la pente de la partie initiale de la courbe, les isothermes d'adsorption expérimentales peuvent être subdivisées en quatre classes nommées par convention : S, L, H et C (Figure II.5) [69,73].

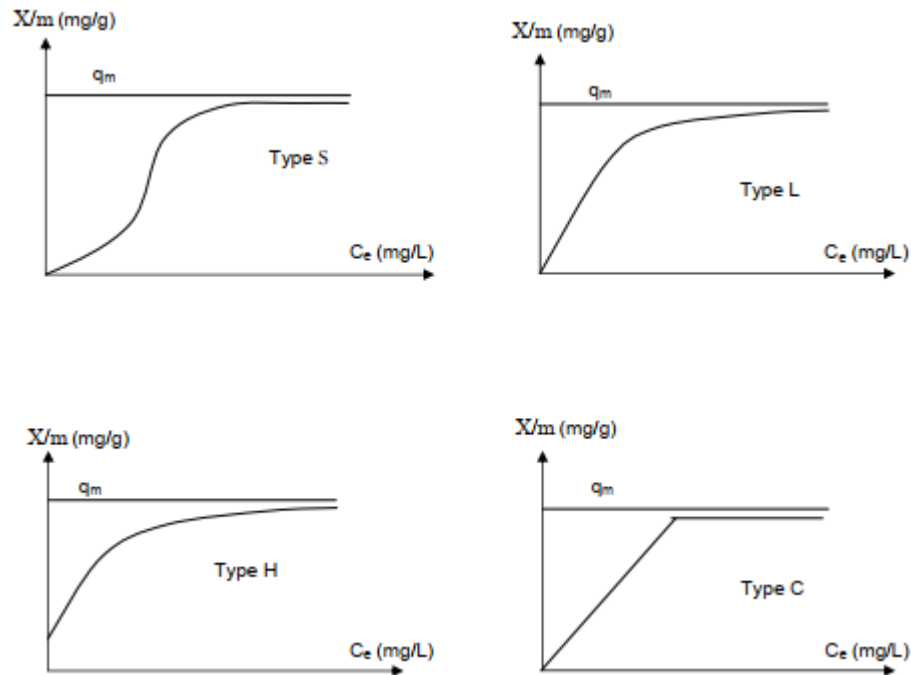


Figure II.5 : Classification de Giles et all.

- **Les courbes de type S**

Les isothermes de types S sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée augmente.

L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement [69,73].

- **Les courbes de type L**

Les isothermes de type L, aussi appelées isothermes de Langmuir sont les plus fréquentes. La présence d'un palier indique que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré du recouvrement augmente et est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles [89].

Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [90, 91].

- **Les courbes de type H**

Les isothermes de type H, a très faibles concentrations ces isothermes ne débutent pas à zéro sur l'axe des quantités adsorbées à l'équilibre mais à une valeur positive, ce qui signifie qu'il y a une grande affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant. Elles sont obtenues lorsqu'il y a chimisorption du soluté et lorsque les micelles adsorbées sur la surface de l'adsorbant sont en opposition de signe avec celle qui se trouve en solution [73,89].

- **Les courbes de type C**

On rencontre ce type d'isotherme lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption, avec toujours le même coefficient de partage. Dans ce cas, les molécules flexibles de soluté peuvent pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant. Elles sont caractéristiques de l'adsorption de solutés ayant une grande affinité pour le solide [73,74].

II.10. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut fournir plusieurs informations concernant le mécanisme de l'adsorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Les modèles cinétique d'adsorption dépendent de la nature et de la complexité du matériau adsorbant.

II.10.1. Cinétique du pseudo premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898, ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif.

L'équation de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1^{er} ordre est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.10})$$

L'intégration de cette équation pour t allant de 0 à t et q_t de 0 à q_t conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.11})$$

Où

q_e : quantité de soluté adsorbée (mg/g) à l'équilibre.

t : temps de contact en mn.

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

K₁ : la constante de vitesse (mn⁻¹), dont la valeur est déterminée en traçant :

$$\ln(q_e - q_t) = f(t) \quad (\text{II.12})$$

La valeur de q_t est obtenue par la relation :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (\text{II.13})$$

C_t : concentration résiduelle de la solution (mg/l) à l'instant t.

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/l).

V : volume de la solution (l).

m : quantité d'adsorbant en solution (g).

Une autre forme linéaire est très couramment utilisée:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{K_1}{q_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{II.14})$$

II.10.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse d'adsorption de pseudo second, établi par Blanchard [92], dépend de la quantité adsorbée à l'équilibre.

L'équation de la cinétique du pseudo second ordre est donnée par l'équation II.15 :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.15})$$

L'intégration de cette équation pour t allant de 0 à t et q_t de 0 à q_t conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (\text{II.16})$$

k_2 : la constante de vitesse d'adsorption (g/(mg.mn)), dont la valeur est déterminée en

traçant $\frac{t}{q_t} = f(t)$.

II.11. Application de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont [93]:

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes sur un adsorbant donné).

II.12. Généralités sur l'adsorbant utilisé dans notre étude (les Noyaux de Dattes ND)

Les noyaux du palmier dattier sont des déchets de beaucoup d'industries de transformation des dattes. Ils constituent un sous-produit intéressant [94].

Certains chercheurs se sont intéressés à la caractérisation des propriétés antioxydantes des noyaux de dattes, ces derniers représentent une proportion de 6 à 15 % du poids total de la datte, selon la variété et la qualité des dattes [95,96].

II.12.1. Origine des noyaux de dattes

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L), fait partie de la classe des Monocotyledones, d'une famille de plantes tropicales (Palmoe ou Arecaceae), est représentée par 200 genres et 2700 espèces réparties en six sous familles, la sous famille des Coryphoideae elle-même subdivisée en trois tribus [97].

Le palmier dattier est une plante dioïque. Il comporte des pieds males (dokkar) et des pieds femelles. Il se multiplie aussi bien par semis de graines (noyau) que par plantation de rejets.

L'Algérie produit annuellement 450.000 tonnes de dattes qui peuvent présenter au minimum 10 % (45000 tonnes) de noyaux par an. Cette fraction est raisonnable pour des installations de leurs transformations comme matière première dans la production de charbon actif. La méthode de traitement est économique, peu coûteuse et le charbon actif issu est recommandé comme adsorbant efficace pour éliminer les polluants des rejets industriels [98,99].

Les déchets agricoles lignocellulosiques (substances organiques et inorganiques) contiennent des valeurs élevées en carbone sont considérés comme une bonne source de production du charbon actif.

Les résultats obtenus, montrent que la carbonisation de noyaux de dattes peut conduire à l'obtention de charbon actif, qui pourrait avoir des applications diverses : purification des gaz, élimination des métaux toxiques, traitement des eaux polluées et dans la pharmacologie [97].

II.12.2. Caractérisations physico - chimique de ND

La caractérisation physicochimique et structurale nous semble nécessaire pour une meilleure compréhension des aptitudes technologiques à la valorisation des noyaux de dattes.

II.12.2.1. Caractérisation physiques (la morphologie) de ND

Le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé, il est de forme allongée, plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral, l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée.

Le noyau possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport à l'albumen de 2 à 3 mm [100].

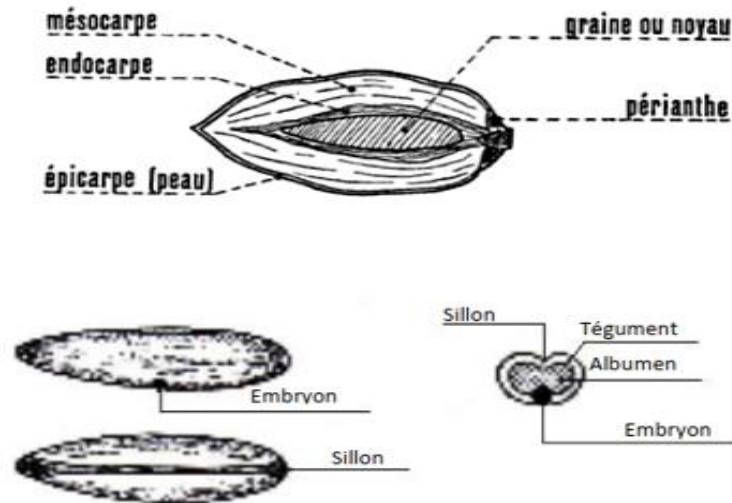


Figure II.6 : Noyau de dattes.

Une différence significative entre arbres a été relevée sur le diamètre, le poids, la longueur du noyau, même si les palmiers pris en compte proviennent d'une même exploitation [101], ces différences peuvent être induites par les types de pollen utilisés par les phoeniculteurs.

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

II.12.2.2. Caractérisation chimiques du ND

La composition chimique moyenne du noyau de datte selon différents auteurs et différentes variétés est rassemblée dans le tableau suivant :

Tableau II.2: La composition chimique de noyau de dattes.

Composition chimiques	Teneur	Références
Teneur en eau en %	7à19	Boudechiche et al., 2009
Matière protéique (Shahal) (% MS)	2,29	A-Farsi et al., 2007 (Variété Shahal)
Matière grasse en %	13,2	Amellal, 2008 ; Djouab, 2007
Minéraux (%MS) :		Devshony et al. (1992)
K	25,4- 28,9	
Ca	1,35- 1,87	
Mg	-	
P	6,74 – 9,36	
Na	0,38- 1,48	
Fe	0,22- 1,68	
Zn	-	
Cu	0,07 – 0,2	
Mn	0,06 – 0,09	
Fibres en %	70	Almana et al., 1994
Polyphénols (% MS)	0.0215-0.0526	Besbes (2004b) (variété algérienne)
Carbohydrates en %	60-86,89	Besbes ,2004b ; Al-Farsi et al., 2007
Les cendres (% MS)	0.98-2.9	Rahman et al,2007 ;El-shazly et al,2009
Sucres en %	4,4 à 4,6	Lecheb, 2010

II.12.3. Différentes utilisations des noyaux de dattes

II.12.3.1. Alimentation animale

Pour augmenter le taux de croissance chez les animaux, la poudre du noyau de dattes est additionnée à l'alimentation de bétail, elle a une action qui contribue à une augmentation des œstrogènes et /ou testostérones dans le plasma [97].

II.12.3.2. Fabrication de charbon actif

La propriété principale des charbons actifs semble liée à la présence de micropores responsables de leur pouvoir adsorbant tandis que les macropores et les mésopores s'apparentent à des conducteurs de fluides vers la surface interne [97].

Les précurseurs du charbon peuvent être d'origine botanique (les noyaux de fruits entre autres), minérale (charbon par exemple) ou issus de matériaux polymères (caoutchouc notamment). Environ 50% de charbon actif utilisé dans la pratique industrielle sont d'origine botanique [97,98].

II.12.3.3. Autres utilisations

Les noyaux sont un sous-produit intéressant de dattes. En effet, de ces derniers, il est possible de fabriquer de l'acide citrique et des protéines à l'aide des microorganismes suivants : *Candida lipolytica*, *Aspergillus oryzae* et *Candida utilis* [97].

Le noyau de dattes torréfié est peut-être additionné à une boisson traditionnelle décaféinée qui peut substituer le café quand la caféine est une contrariété [97].

D'autres études, indiquent qu'une telle boisson est aussi utilisée depuis longtemps dans le monde arabe, un mélange de poudre de noyau de dattes grillées de manière semblable avec la poudre du café comme une boisson chaude, cette dernière permet de réduire la caféine [97].

Chapitre III

Etude de la préparation de charbon actif à partir des matériaux végétaux

III.1. Introduction

Les premières utilisations du charbon actif ont été décrites bien avant 1550 ans avant J.C. sur un papyrus égyptien et bien plus tard vers 400 ans avant J.C. par Hippocrate, principalement pour un usage médicinal.

Au XVIII^{ème} siècle, les « charbons actifs » issus de sang, de bois et d'os étaient employés pour la purification des liquides par filtration ou sédimentation. Ces matériaux carbonés étaient les précurseurs d'adsorbants et étaient exclusivement sous forme de poudre. Au début du XIX^{ème} siècle, les propriétés décolorantes de la poudre d'os calciné sont utilisées dans l'industrie sucrière.

Au début du XX^{ème} siècle, les premiers procédés ont été développés pour produire à l'échelle industrielle du charbon actif répondant aux exigences des applications visées. Ainsi, les méthodes de fabrication s'améliorent et certains procédés sont mis au point pour augmenter les performances de ces matériaux: activation par vapeur d'eau (Ostrejko, 1990 et 1991) et activation chimique (Bayer, 1915) [102].

Durant la première guerre mondiale, l'activation par vapeur d'eau de charbon issu de noix de coco a été appliquée aux Etats-Unis pour fabriquer des filtres de masques à gaz.

Une compagnie américaine réussit par la suite à produire du charbon actif en grain à hautes performances mécaniques. C'est le départ d'une utilisation industrielle en continu.

De nombreux progrès ont été obtenus sur l'optimisation de ces matériaux carbonés, aussi bien au niveau de leur fabrication (origine, contrôle de la taille des pores, mise en forme) que de leur régénération.

III.2. Origine de charbon

Au cours de plusieurs millions d'années, l'accumulation et la sédimentation de débris végétaux dans un environnement de type tourbière provoque une modification graduelle des conditions de température, de pression et d'oxydo-réduction dans la couche de charbon qui conduit, par carbonisation, à la formation de composés de plus en plus riches en carbone: la tourbe (50 à 55 %), le lignite (55 à 75 %), la houille (75 à 90 %) et l'antracite (> 90 %) (figure III.1).

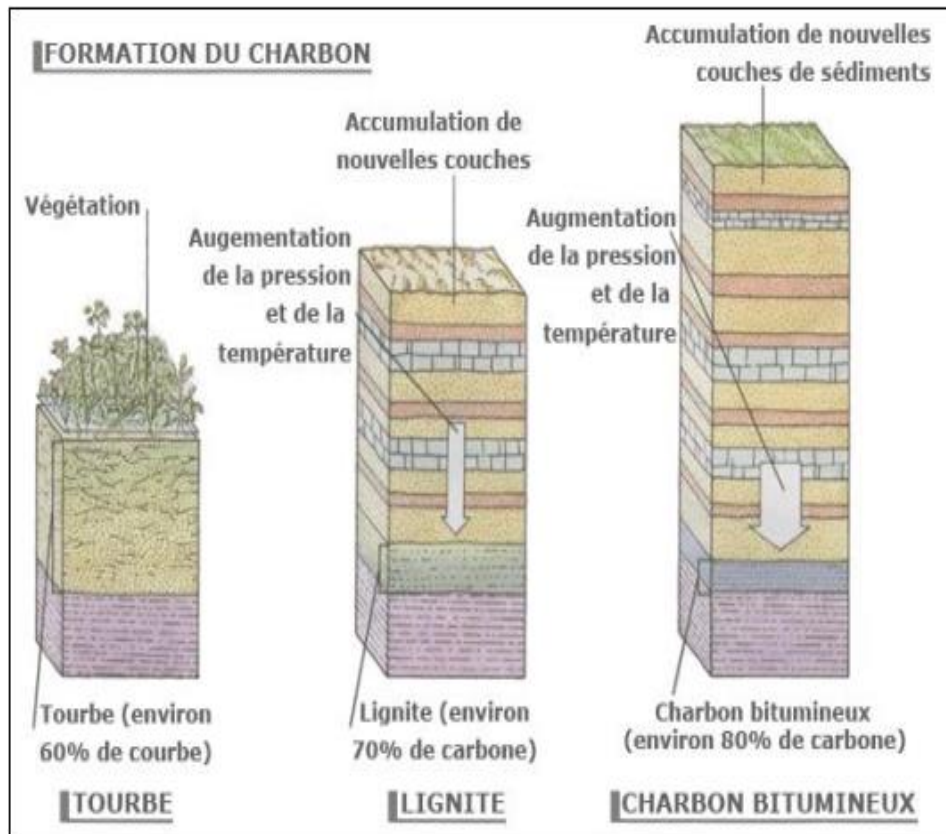


Figure III.1 : Formation du charbon.

III.3. Définition

Le charbon actif (ou activated carbon) ou encore charbon activé est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse (figure III.2).

C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.



Figure III.2 : Charbon actif.

III.4. Qualité et Performances

Outre la surface spécifique, la taille des pores, la densité et le taux de cendre présentés dans les propriétés des charbons actifs, plusieurs caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et ses performances.

➤ **Le taux d'humidité**

Rend compte de l'eau physiquement liée au charbon actif. La valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse.

➤ **L'indice d'iode**

Exprimé en mg.g^{-1} , permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules.

➤ **L'indice de bleu de méthylène**

Exprimé en mg.g^{-1} , peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules.

➤ **L'indice de phénol**

Permet d'établir si l'adsorbant est approprié aux molécules aromatiques, causant des odeurs et du goût.

➤ **L'indice de CTC ou CCl_4**

Représente la quantité de tétrachlorure de carbone gazeux que peut adsorber le matériau. Il est généralement exprimé en pourcentage massique.

III.5. Utilisations

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

III.5.1. Filtration

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

III.5.2. Chimie

- Déchloration des eaux (eau potable et autres liquides alimentaires): le chlore des oxydants chlorés (chlore: Cl_2 , acide hypochloreux: HClO , hypochlorite: ClO^-) est réduit en chlorures (Cl^-) par une action catalytique.
- Traitement des effluents liquides.
- Décoloration du sucre.
- Décaféination du café avec de l'eau.
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple: platine ou nickel sur charbon actif).
- L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

III.6. Fabrication de charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évolue tout au long des processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en nombre restreint) et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire. En conséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation les goudrons et autres matières carbonées désorganisées issues de la décomposition du composé organique qui obstruent les pores.

La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » polyaromatiques appelés Unités Structurales de Base (USB). Comme l'ordre dans lequel les feuillets sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite, on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau.

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure III.3). La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers le broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie; fraction en poudre et fraction en granulés, ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif: pyrolyse et l'activation.

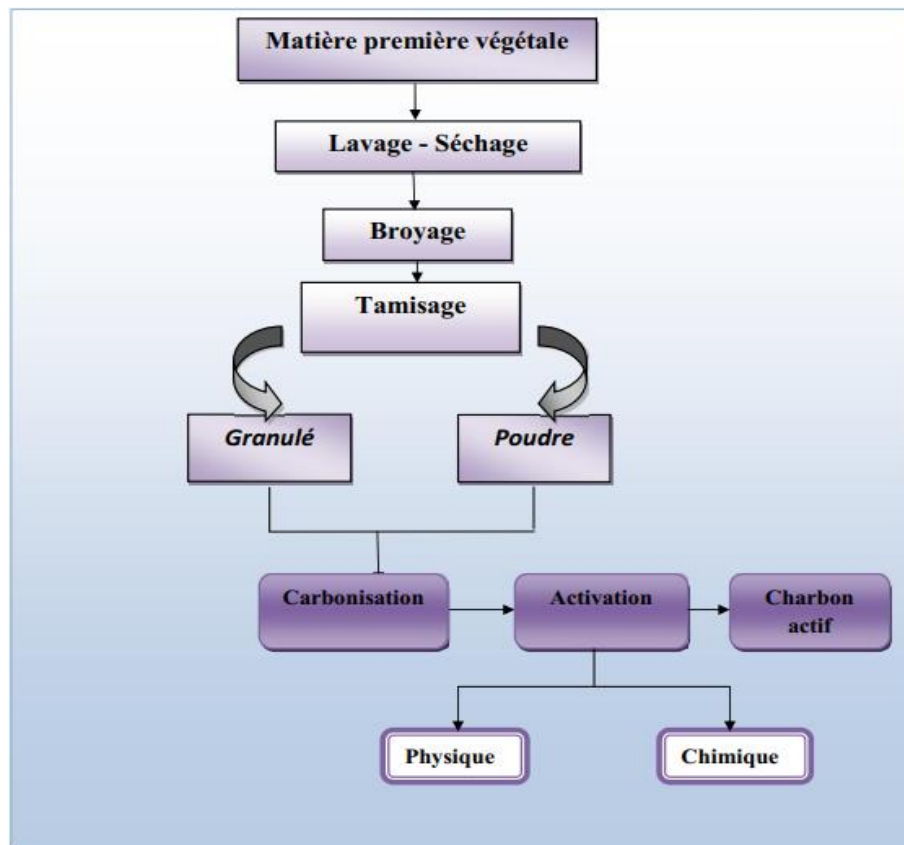


Figure III.3: Les étapes de fabrication du charbon actif.

III.6.1. Carbonisation

Carbonisation (Calcination ou Pyrolyse), est un craquage thermique sans produits oxydants.

Sous l'action de la chaleur, elle décompose la biomasse en trois principales phases dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires.

- Une fraction de gaz non condensable (CO , CO_2 , CH_4 , C_nH_m) ;
- une fraction gazeuse condensable, elle-même séparée en deux phases: une phase aqueuse et une phase organique, les goudrons ;
- Une fraction de résidu solide : le char, composé majoritairement carboné.

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage.

Cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé qui est la première étape pour faire du charbon actif.

Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique: c'est une matière qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par de la matière organique.

Pour être transformée en charbon activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques. Pour cela, on chauffe à de très haute température entre 400 et 1000°C dans un four rotatif ou vertical [103]. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carboné qui possède des propriétés particulières.

III.6.2. Activation

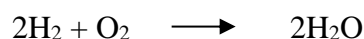
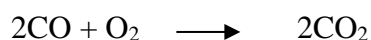
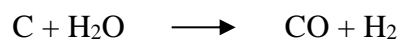
Cette étape consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce, selon deux procédés distincts :

❖ L'activation physique

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures.

L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750-1000°C) dans des fours rotatifs ou des fours à cuve par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Un mélange de CO₂ et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation à l'échelle industrielle. Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine [103].

Le carbone est consommé par les réactions :



La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est moins dense, elle crée ainsi des tunnels, développant la microporosité. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important: en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisât reste inactivé.

❖ L'activation chimique

Est une activation en phase liquide, le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis pyrolysé.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique, ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en termes de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés, les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles.

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique, en présence de catalyseurs d'oxydation tels que: acide phosphorique H_3PO_4 , acide sulfurique H_2SO_4 , hydroxyde de potassium KOH, hydroxyde de sodium NaOH, ...etc. **Tsang et al**, ont montré que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques H_3PO_4 et $ZnCl_2$ [104].

Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents, mis sous forme de pâte puis mélangé et chauffé. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation: plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules.

III.6.3. Préparation du charbon actif à base des noyaux de dattes

Le charbon actif produit par les noyaux de dattes a une capacité d'adsorption élevée qui permet d'éliminer les polluants de différentes solutions, due à sa caractéristique physico-chimique [99]. Leur processus a été employé pour évaluer la capacité maximum d'adsorption [97].

Le mode opératoire de la préparation de charbon actif à partir des noyaux de dattes sera détaillé dans le chapitre IV sous-titre IV.6.3.

III.7. Conclusion

Les noyaux de dattes peuvent être utilisés dans le domaine de fabrication du charbon actif.

Il est un bon agent d'élimination des polluants, en raison de sa vaste structure poreuse de la matrice carbonneuse qui assure l'adsorption des produits contaminants indésirables des liquides. En revanche la surface spécifique et la structure poreuse de charbon actif dépendent beaucoup des matières de départ et du mode de traitement.

DEUXIEME

PARTIE

Etude

expérimentale

Chapitre IV

Matériel et Méthodes

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les moyens (réactifs et matériel) qui ont été utilisés dans notre étude. On détaillera le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse suivie pour la préparation et la caractérisation des échantillons d'adsorbants, ainsi que les modes opératoires.

IV.2. Objectif de cette étude

L'objectif de notre étude est basé sur l'élimination du VG en solution aqueuse en utilisant séparément deux adsorbants, la poudre des noyaux de dattes à l'état brut (PND) et le charbon actif issu des noyaux de dattes (CND) provenant de la région Biskra. La préparation de ces deux adsorbants est faite au laboratoire, l'étude de la cinétique d'adsorption de VG et aussi étudié afin d'évaluer l'efficacité et le rendement des deux adsorbants.

IV.3. Matériel utilisé

Le matériel et les équipements utilisés lors la réalisation des essais au laboratoire sont cités dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Le matériel utilisé durant notre travail.

Appareillages
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Etuve, de marque Mammert 5à300°C V=53l. ➤ Balance analytique, de marque Kern ABS 220-4N (max 220g/précision0.1mg). ➤ Plaque chauffante, de marque VELP ARE. ➤ Agitateur magnétique, de marque VELPARE. ➤ Spectrophotomètre UV visible, de marque Shimadzu UV -1280. ➤ Jar test, de marque wise stir. ➤ Bain-marie, de marque Memmert. ➤ PH-mètre, de marque Adwa AD 1030. ➤ Spectre Infrarouge, de marque FT/IR-4200. ➤ Four, de marque Nabertherm P33030-3000 degrés. ➤ Centrifugeuse, de marque ROTOFIX 32 A. ➤ Thermomètre. ➤ Agitateur mécanique. ➤ Tamis électrique.

IV.4. Réactifs et produits

Les réactifs et produits utilisés pour les essais sont les suivants:

- Acide Chlorhydrique (HCl), de pureté 35-38%, de marque **Biochem Chemopharma**.
- Hydroxyde de Sodium (NaOH), de marque **Biochem Chemopharma**.
- Le colorant violet de gentiane, de marque **Biochem Chemopharma**.
- Nitrate de Potassium (KNO₃ ; 0,01 M).
- Noyaux de dattes.
- Charbon activé issu des noyaux de dattes.
- L'eau distillée.

IV.5. Présentation du colorant étudié

- **Choix de colorant**

Les principaux critères de choix du colorant utilisé dans notre étude sont: la solubilité dans l'eau, la pollution, la toxicité et le risque sur la santé humaine et l'environnement.

Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques du colorant choisi.

Tableau IV.2 : Propriétés du Violet de Gentiane.

Nom	Violet de Gentiane
Synonyme	Methyl violet 2B, Basic Violet 1
Nom Chimique	N-(4-(bis(4-biméthylamino)phényl)méthylène)cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène)méthylammonium chlorure
Structure	
Formule	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl
Numéro CAS	8004-87-3
Numéro Couleur Index	42535
Formule chimique	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl
Poids moléculaire (g/mol)	392.959
Apparence	Poudre verte à vert foncé
Point de fusion	137 ° C
solubilité	Soluble dans l'eau, l'éthanol, insoluble dans le xylène
λ _{Max} (nm)	590

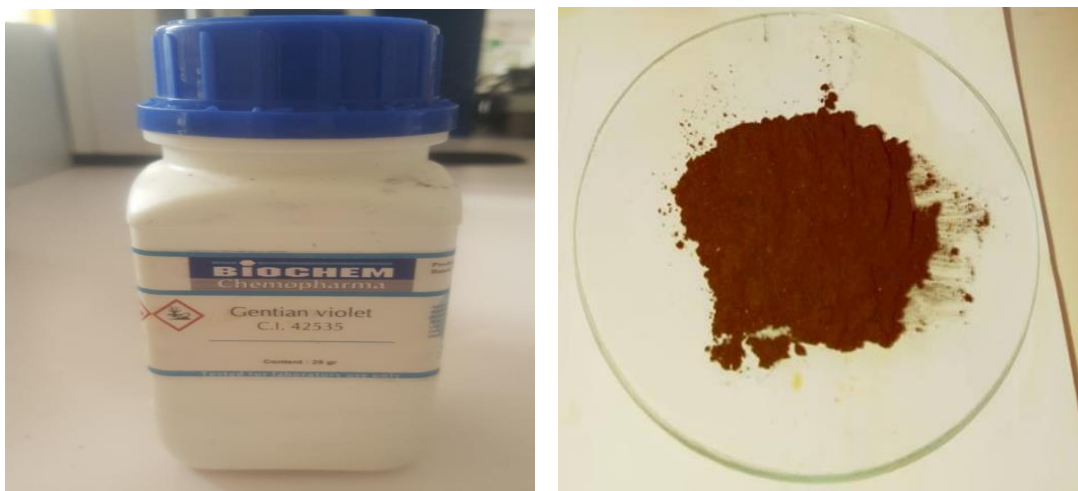


Figure IV.1 : Violet de gentiane.

IV.6. Préparation des adsorbants

Les noyaux de dattes utilisés comme adsorbants dans cette étude sont issus des dattes de la moyenne qualité des rejets d'une usine de la région de Biskra.

IV.6.1. Préparation des noyaux

La préparation des noyaux se fait en première lieu par la séparation de la pulpe du noyau à la main. Les noyaux sont lavés à l'eau chaude pour enlever les traces de pulpe et toutes sortes d'impuretés. Après lavage, les noyaux sont placés dans une étuve portée à une température de 110 °C pendant 24 heures afin de faciliter le broyage.



Figure IV.2 : Noyaux extraits des dattes.

IV.6.2. Préparation de la poudre brute à partir des noyaux

Les noyaux de dattes sont concassés manuellement à l'aide d'un mortier afin d'avoir de petits fragments et par la suite au moyen d'un mixeur électrique 'maison' afin d'avoir une poudre fine.

En suite la poudre est lavée pour débarrasser les impuretés et substances solubles qu'il contient (polyphénols, pigments, matières grasses, ...). Ce lavage est réalisé plusieurs fois avec de l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que l'eau recueilli soit incolore.

La poudre obtenue est séchée dans une étuve à la température de 105°C pendant 24 heures puis stockée dans des pots hermétiques en verre.



A) Noyaux de dattes concassés. B) Poudre brute des noyaux de dattes.

Figure IV.3 : Les étapes de préparation la poudre brute des noyaux de dattes.

IV.6.3. Préparation du charbon à base des noyaux de dattes

IV.6.3.1. Noyaux de dattes carbonisées

La poudre de noyaux obtenue dans l'étape de préparation est placée dans un creuset. Il est mis par la suite dans un four à moufle à des températures 400, 550, 650, 700 °C pendant une heure. La masse carbonisée obtenue est conservée dans des flacons fermés.



Figure IV.4 : Poudre des noyaux de dattes carbonisée.

Pour savoir quelle est la température de carbonisation optimale, un essai d'adsorption du colorant violet de gentiane est effectué. Après une heure (1h) de contact de 0.5g de chaque échantillon de charbon carbonisé avec 50ml de solution de VG de $C=20\text{mg/l}$, un prélèvement est pris et qui est, après centrifugation, passé à l'UV visible (un prélèvement après 24h était pris et analysé).

IV.6.3.2. Activation de charbon carbonisé

L'activation de la poudre carbonisée est réalisée avec l'hydroxyde de sodium, 10 g du charbon obtenu par carbonisation ont été mélangés avec 20 g de NaOH et 100 ml d'eau distillée et maintenus sous agitation pendant 2 h.



Figure IV.5 : Prétraitement chimique des noyaux de dattes.

Le mélange est mis à l'étuve pendant quatre heures (4 h) à 130 °C, le produit est ensuite mis dans le même four à calcination, à 650 °C pendant une heure et demi (1.5 h). Le produit obtenu est lavé avec une solution d'acide chlorhydrique (0.1 M), puis avec de l'eau distillée chaude jusqu'à obtenir un pH de surnageant de 6.5, puis séché à 110 °C pendant 24 h.



Figure IV.6 : Ajustement du pH du mélange. **Figure IV.7 :** Charbon actif à base des noyaux de dattes.

IV.7. Caractérisation de la poudre des noyaux de dattes

IV.7.1. Densité apparente

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée à l'aide de fiole de 10 ml de volume (pycnomètre). On pèse un pycnomètre vide, puis on le remplit avec l'adsorbant jusqu'au trait de jauge. Ensuite on repèse l'ensemble.

La formule suivante permet la détermination de la densité apparente D (%):

$$D (\%) = (P_1 - P_0) / 100 \quad (\text{VI.1})$$

avec:

P_1 : le poids de pycnomètre remplie (g).

P_0 : le poids de pycnomètre vide (g).

IV.7.2. Granulométrie

L'analyse granulométrique est effectuée grâce à une série de tamis de différent pores (1,2 mm ; 0,4mm ; 0,1 mm). On emboîte les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut.

En partie inférieure, on dispose un fond étanche qui permettra de récupérer les grains pour une analyse complémentaire.

Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte des particules fines pendant le tamisage.

Une quantité (P_0) de l'adsorbant pesée et séchée à l'étuve à 105°C, ensuite versée du haut dans la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique. On appellera tamisât le poids du matériau passant à travers un tamis donné et refus le poids de matériau retenu (P) par ce même tamis. Le refus tamis (RT) est calculé selon la formule [105] :

$$RT(\%) = (P / P_0) \times 100 \quad (\text{VI.2})$$

$$\text{Le tamisât (passant cumulé)} = T(\%) = 100 - RT \quad (\text{VI.3})$$

Le diamètre moyen (d_m) des particules est défini par la relation :

$$d_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i} \times \sum_{i=1}^n m_i \times \Phi_m \quad (\text{VI.4})$$

avec

m_i : masse de la fraction i recueillie (g);

Φ_m : diamètre moyen de maille de deux tamis consécutifs (mm);

n : nombre de fraction.

IV.7.3. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie est l'une des méthodes les plus utilisées par les chimistes. Elle consiste en la mesure de l'absorption de différentes fréquences IR par un échantillon traversé par un faisceau IR. Le but principal de cette technique est la détermination des groupes fonctionnels présents dans l'échantillon. Les spectres l'adsorption des échantillons ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre 4000-400 cm^{-1} . L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge de marque **POWER : 170VA Model : JASCO FT/IR-4200**.

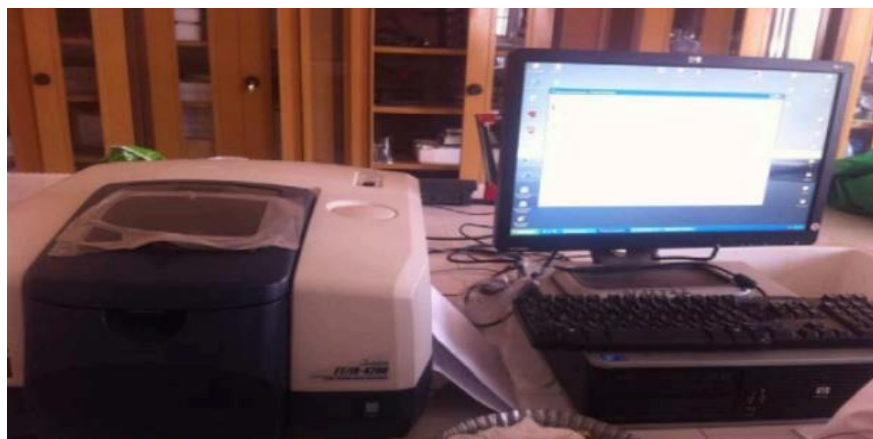


Figure IV.8 : Spectrophotomètre infrarouge IR-TF.

IV.7.4. pH du point de charge nulle de l'adsorbant

Pour beaucoup d'auteurs [106,107], le point de charge nulle (PZC) correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle. Autrement dit, le PZC correspond au pH où le bilan des protons H^+ , sorbés et désorbés, est nul sans que la charge de surface soit nécessairement nulle.

Le point de charge nulle est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge électrique nulle.

Procédure :

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (0.1N) ou de soude (0.1N), pour ajuster le pH de 4 à 12 à une solution de nitrate de potassium KNO_3 (0,01 M) de volume 20ml, à la température ambiante. Lorsque le pH de la solution de KNO_3 est fixe, on y additionne 0,1g de l'échantillon à étudier. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures et le pH final est alors noté.

Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de l'échantillon correspond au PZC du matériau.



Figure IV.9 : Les solutions de KNO_3 à différents pH.

IV.7.5. Taux d'humidité

Un échantillon de 10 g (m_0) de poudre est versé dans le creuset puis mise dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures jusqu'à ce que son poids reste constant. L'échantillon final est pesé (m_1) et séché.

L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante:

$$H(\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 \quad (\text{VI.5})$$

La teneur en matière sèche se déduit par différence:

$$\text{Matière sèche \%} = 100 \% - \% \text{ Humidité} \quad (\text{VI.6})$$

IV.7.6. Taux de cendres

Les cendres sont les résidus minéraux qui restent après combustion dans des conditions bien déterminées.

Un échantillon de 0.5g de l'adsorbant (m_0) est séché dans une étuve à 60°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce dernier est introduit dans un four réglé à la température 650°C est maintenue fixe pendant 3 heures. Après refroidissement, à température ambiante, on pèse à nouveau le creuset.

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

Par rapport à la matière sèche :

$$C \% = (m_2 / m_1) \times 100 \text{ [g de MS]} \quad (\text{VI.7})$$

Par rapport à la matière organique :

$$MO \% = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \text{ [g de MO]} \quad (\text{VI.8})$$

Où:

MO: matière Organique en pourcentage (%)

M_1 : masse d'adsorbant avant carbonisation en (g).

M_2 : masse d'adsorbant après carbonisation en (g).

On en déduit donc la teneur en cendres:

$$\text{Cendres \%} = 100 - MO \% \quad (\text{VI.9})$$

IV.8. Procédure expérimentale

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur batch agité à différentes valeurs initiales de la concentration en colorant, le temps de contact entre l'adsorbant (VG) et les adsorbants (PND et CND), la masse d'adsorbants, la température et le pH.

Pour chaque expérience, l'adsorbant est mis au contact d'une solution aqueuse dans laquelle le colorant VG a été dissous, nous avons traité des volumes de solution identiques (200 ml).

Le mélange est agité par le jar teste durant 150 mn à température ambiante et avec une vitesse égale à 150 rpm pour les effets de masse, de concentration, de temps de contact et de pH. Pour l'effet de température, le mélange est agité avec agitateur mécanique dans un bain marie.

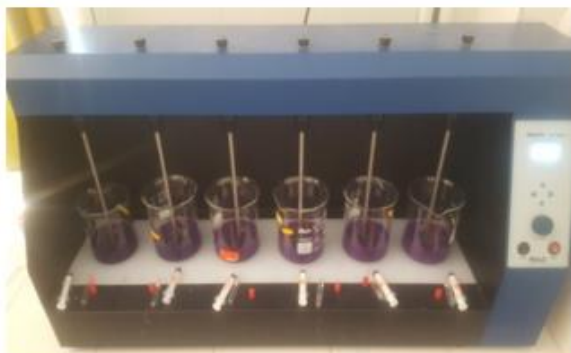


Figure IV.10 : Système d'agitation (jar test).



Figure IV.11 : Tableau de programmation montre la vitesse d'agitation

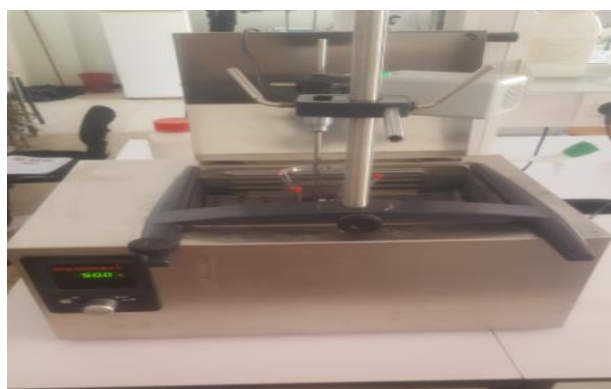


Figure IV.12 : Montage (bain-marie, agitateur mécanique).

Les échantillons sont prélevés à l'aide de seringue, après 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 30 ; 60 ; 90 ; 120 et 150 mn, puis centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse.



Figure IV.13 : Centrifugeuse.

La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par le spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon (590 nm).



Figure IV.14 : Spectrophotomètre UV visible.

La quantité (q_t) de colorant adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (\text{VI.10})$$

Le pourcentage de décoloration (R) est calculé par la relation suivante :

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{VI.11})$$

Avec:

q_t : la quantité fixée de colorant par gramme d'adsorbant (mg/g) au temps t.

C_0 : la concentration initiale en colorant (mg/l).

C_t : la concentration en colorant au cours du temps (mg/l).

V : volume de la solution utilisée (l).

m : la masse d'adsorbant utilisé (g).

IV.8.1. Etude paramétrique

IV.8.1.1. Effet de temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du VG par les différents adsorbants est mesurée avec les conditions suivantes:

Volume de la solution colorée = 200 ml, vitesse d'agitation = 150 rpm, température ambiante, masse d'adsorbant = 1g, la concentration initiale C_0 de chaque adsorbant est de 30mg/l pour PND et 40mg/l pour CND, les temps de prélèvement de 5 à 150 mn.

IV.8.1.2. Effet de concentration initiale en colorant

L'effet de la concentration initiale en colorant sur les différents adsorbants a été étudié en agitant à une vitesse égale à 150 rpm, 200 ml de solutions de colorant mélangé avec 1 g d'adsorbant et en faisant varier la concentration initiale de 10 mg/l à 50 mg/l. Les temps de prélèvement varient de 5 à 150 mn. Les essais sont effectués à $T = \text{ambiante}$.

IV.8.1.3. Effet de masse d'adsorbant

Pour l'optimisation de la masse d'adsorbants utilisés, on a introduit différentes masses (0,2g à 1,5g) dans 200 ml d'une solution de colorant. La solution est maintenue sous l'agitation à 150 rpm, pendant 150 mn à température ambiante. La concentration initiale C_0 de chaque adsorbant est de 30mg/l pour PND et 40mg/l pour CND.

IV.8.1.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption

L'effet du pH sur l'adsorption du VG par les adsorbants a été étudié en faisant varier la valeur du pH de 3 à 12 dans les conditions suivantes :

Volume de la solution colorée 200 ml, vitesse d'agitation 150 rpm, température ambiante, masse d'adsorbant 1g, la concentration initiale C_0 de chaque adsorbant est de 30mg/l pour PND et 40mg/l pour CND, les temps de prélèvement de 5 à 150 mn.

IV.8.1.5. Effet de température

L'influence de la température sur l'adsorption du VG par les adsorbants a été étudiée en faisant varier la température graduellement de 10 à 60°C dans les conditions suivantes :

Volume de la solution colorée 200 ml, vitesse d'agitation 150 rpm, température ambiante, masse d'adsorbant 1 g et la concentration initiale C_0 de chaque adsorbant est de 30mg/l pour PND et 40mg/l pour CND, les temps de prélèvement de 5 à 150 mn.

IV.9. La spectrophotométrie UV-Visible

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par le milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

Loi de Beer-Lambert :

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, on observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible.

Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \text{Log} (I_0 / I) = K. \bar{C}. L \quad (\text{VI.1})$$

Avec:

A: absorbance.

I : intensité du faisceau émergent.

I_0 : intensité du faisceau incident.

K: coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (l/cm.g).

\bar{C} : concentration massique du composé dosé (g/l).

L: épaisseur de la cuve (cm).

On peut écrire :

$$A = \epsilon. C. L \quad (\text{VI.13})$$

Avec:

$C = \frac{\bar{C}}{M}$: concentration en quantité de matière (mol/l).

L : épaisseur de la cuve (cm).

M : masse molaire (g/mol).

$\epsilon = M. K$: coefficient spécifique d'absorbance molaire (l/cm.mol).

Le coefficient ϵ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

Des écarts par rapport à cette loi peuvent se produire à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux.

IV.10. La droite d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est obtenue en faisant varier la concentration de la solution aqueuse de VG. Les mesures d'absorbance des solutions colorées sont effectuées à la longueur d'onde maximale du spectre d'absorption λ_{max} (590 nm) à des concentrations connues (0;0.5; 1; 2 ; 5 ; 10 et 20 mg/l).

Ceci va nous permettre de vérifier que la loi de Beer –Lambert est respectée.

a) Préparation de la solution mère

Notre solution mère de VG utilisée durant toutes les expériences et dont la concentration est de 50 mg/l a été préparé à partir de VG poudre.

- La masse qu'on doit peser est égale à 50 mg de VG poudre.
- Cette quantité est versée dans une fiole jaugé de 1L.

On remplit un peu d'eau distillé, et on agite bien jusqu'à la dissolution complète de la poudre.

La fiole est remplie de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

b) Préparation des solutions diluées (solutions filles du VG)

A partir de la solution mère de notre expérience ($C = 50 \text{ mg/l}$), on a préparé six (6) solutions filles de concentration 0.5; 1 ; 2 ; 5 ;10 et 20 mg/l dans des fioles de 10 ml.

Tableau IV.3 : Valeurs d'absorbance = $f(C)$ à $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$ pour VG.

C (mg/L)	0	0.5	1	2	5	10	20
Absorbance	0	0.1	0.164	0.292	0.673	1.337	2.232

Chapitre V
Résultats et
discussions

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la caractérisation physico-chimique de PND et de l'étude d'adsorption du colorant VG sur les deux adsorbants (PND et CND).

Cette étude expérimentale comporte trois parties:

La première consiste à l'étude de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption à savoir: la concentration initiale en VG, la masse d'adsorbant, le temps de contact, le pH et température.

La seconde partie: nous avons testé les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

Dans la dernière partie, on a étudié les modèles d'isothermes pour vérifier celui qui décrit le mieux les résultats d'adsorption.

V.2. Caractérisations de la poudre des noyaux de dattes

Le tableau V.1 représente quelques caractéristiques de la PND utilisé comme adsorbant dans notre étude.

Tableau V.1 : Caractérisations physicochimiques de la poudre noyaux de dattes.

Composé	Valeur	Unité
Densité apparente	0.62	-
Taux d'humidité	4.33	%
Matière sèche	95.66	%
Taux de cendres	0.394	%
Matière Organique	99.6	%

V.2.1. Granulométrie

Les résultats de l'analyse granulométrique de la poudre, composée de quatre (04) fractions, sont regroupés dans le tableau V.2. Ces résultats indiquent que la fraction la plus importante (43.47 %) est celle pour laquelle les particules dont le diamètre est compris entre 0.4 mm et 1.2 mm. La plus petite fraction (0.61%) est attribuée aux particules ayant un diamètre inférieur à 0.1 mm. Le diamètre moyen des particules est égal à 0.65 mm.

Tableau V.2 : Résultats de l'analyse granulométrique de la PND.

Diamètre du tamis (mm)	Diamètre de la poudre (mm)	Passant cumulé (%)	Refus cumulé (%)	Diamètre moyen (mm)
1.2	$d > 1.2$	82.57	17.43	dm = 0.65
0.4	$0.4 < d < 1.2$	56.53	43.47	
0.1	$0.1 < d < 0.4$	61.53	38.47	
Fond	$d < 0.1$	0.61	-	

V.2.2. pH du point de charge nulle (pHpzc)

Pour étudier la nature électrostatique de la surface de la PND, nous avons tracé l'évolution de la variation du pH ($pH_i - pH_f$) en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et l'axe des abscisses correspond au pzc de notre adsorbant (figure V.1).

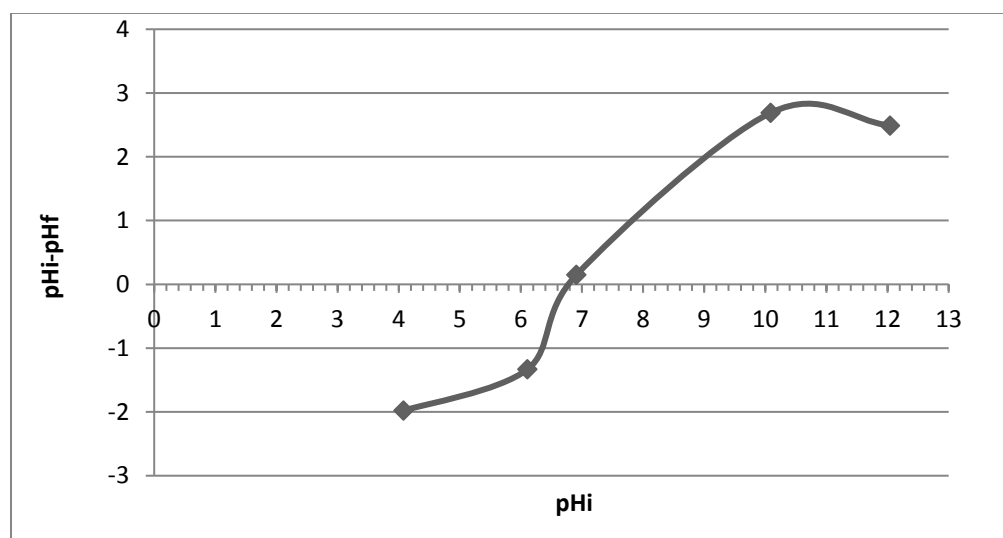


Figure V.1 : Détermination du pHpzc.

La valeur du pHpzc obtenue est de 6.8 indiquant une surface des grains de la poudre des noyaux de dattes de caractère neutre. Pour des valeurs différentes à ce pH, la surface de l'adsorbant est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pHpzc, la surface des grains de la poudre des noyaux est chargée négativement (attraction des cations est favorisée) et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pHpzc, la surface est chargée positivement.

V.2.3. Spectroscopie infrarouge du PND et CND

L'analyse a été réalisée sur une plage de longueur d'ondes allant de 4000-500 cm^{-1} .

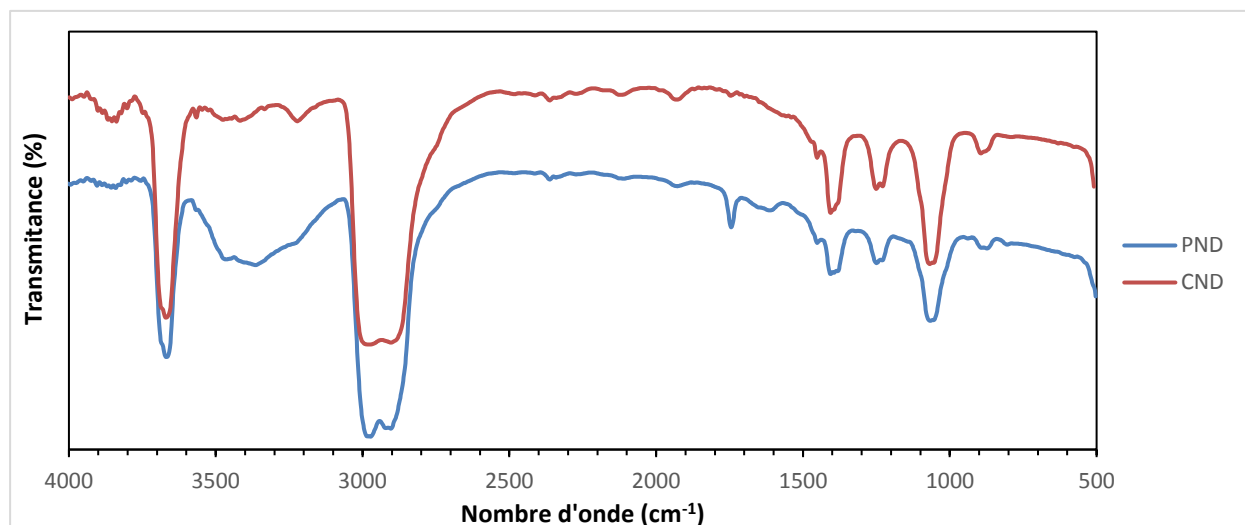


Figure V.2 : Spectre IR-TF de PND et CND.

La figure V.2 représenté les principales bandes de vibrations des spectres IR pour les adsorbants étudiés.

Les résultats de IR-FT indiquent que les adsorbants présentent différents groupes fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, carboxyle et carbonyle, qui peuvent être des sites potentiels pour l'adsorption des colorants.

- Les bandes d'adsorption observées entre 3200 et 3670 cm^{-1} sont attribuées à la présence et à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles libres et lié (OH).
- Les bandes observées entre 2920 et 2983 cm^{-1} sont affectés à la vibration élongation des liaisons C-H symétrique et asymétrique qui sont présents dans les groupes alkyles.
- La bonde à 1745 cm^{-1} est attribuée à la vibration des groupements carbonyle « C = O » présents dans des esters, aldéhydes, groupes cétone et des dérivés acétyles.
- La bande à 1614 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du groupe aromatique C=C.
- La bande à 1450 cm^{-1} caractérisent la vibration de la liaison C-O du groupement carbonate.
- La bande 1250 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration des liaisons C-O des alcools, des esters et éthers.
- Une bande située 1066 cm^{-1} caractéristique de la déformation dans le plan des C-O aliphatiques.
- La bonde à 874 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation de C-H aromatique.

V.3. Courbe d'étalonnage

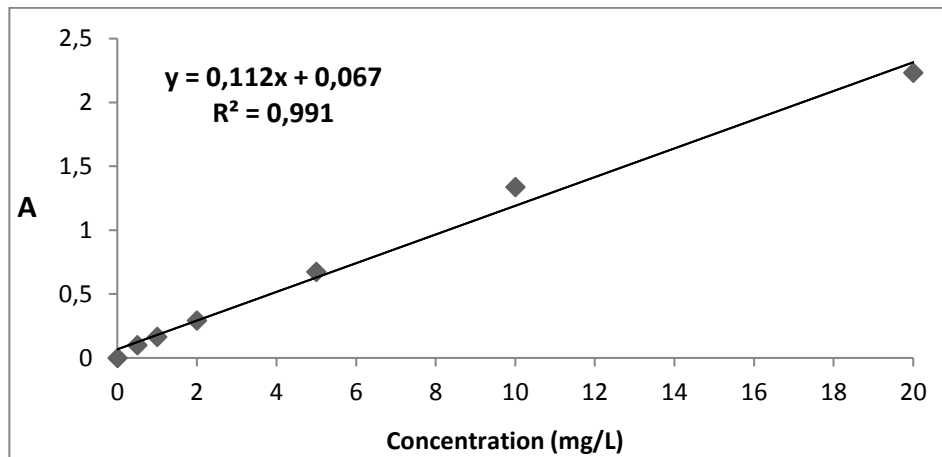


Figure V.3 : Courbe d'étalonnage du VG.

La droite d'étalonnage (figure V.3) nous permet de déterminer les concentrations résiduelles du VG. Le coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage calculé est $R^2 = 0,991$. Pour un domaine de concentration [0,5 à 20 mg/l] du VG, la courbe d'étalonnage est linéaire après un calcul de régression.

Celle-ci obéit à la loi de Bér et Lambert :

$$A = \epsilon \times l \times c \quad (\text{V.1})$$

La droite obtenue est une équation linéaire sous la forme :

$$A = 0,112 \times X + 0,067 \quad (\text{V.2})$$

V.4. Optimisation de la température de carbonisation de PND

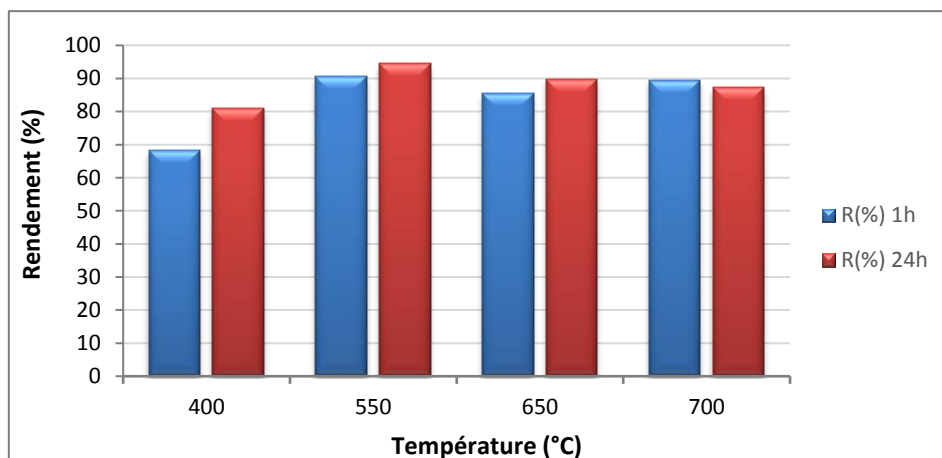


Figure V.4 : Taux de rétention de VG après 1h et à 24 h de temps de contact. (Masse d'adsorbant = 0,5 g, $C_0 = 20$ mg/l, $V = 50$ ml $V_a = 150$ rpm).

D'après la figure V.4 on remarque qu'une meilleure adsorption est faite à $T = 550^{\circ}\text{C}$ avec un rendement de 90.53% et une capacité d'adsorption de 0.45 mg/g après 1 heure de traitement et de 94.46% avec une capacité de 0.48 mg/g après 24 h, d'où la température optimale de carbonisation est de 550°C .

V.5. Adsorption VG sur les deux d'adsorbants

V.5.1. Adsorption du VG sur PND

V.5.1.1. Influence de temps de contact

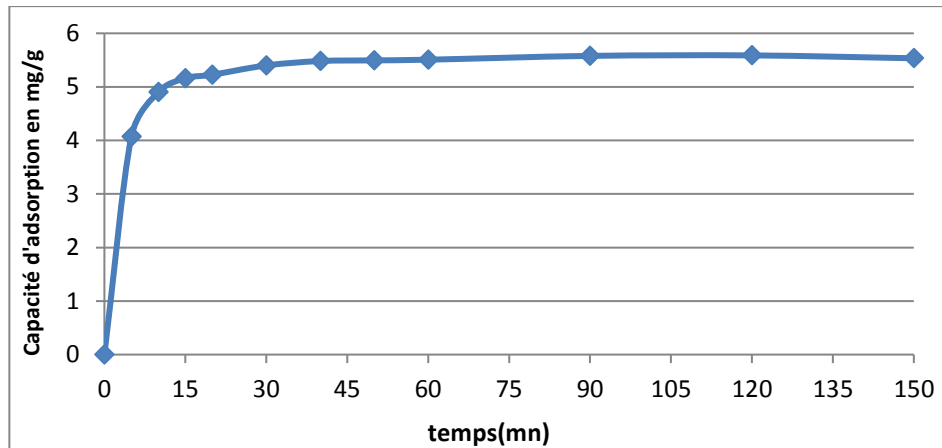


Figure V.5 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du VG sur PND.

(Masse d'adsorbant = 1g, $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $T = \text{ambiante}$, $V = 200 \text{ ml}$, $V_a = 150 \text{ rpm}$).

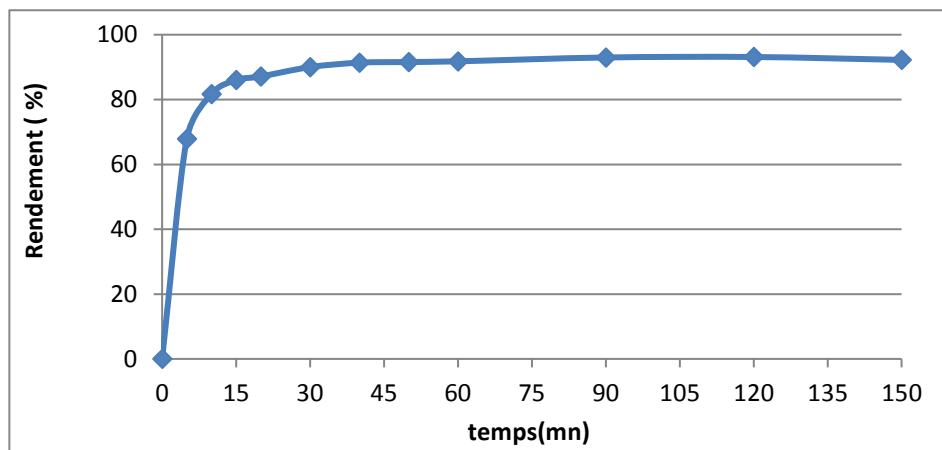


Figure V.6 : Le taux d'élimination du VG sur PND en fonction du temps de contact.

(Masse d'adsorbant = 1g, $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $T = \text{ambiante}$, $V = 200 \text{ ml}$, $V_a = 150 \text{ rpm}$).

Les résultats obtenus (Figure V.5 et V.6) montrent que le taux d'élimination augmente rapidement pendant les 15 premières minutes à cause de la disponibilité des sites actifs sur la surface de l'adsorbant, et lentement jusqu'à 40 minutes avec une capacité de 5.48 mg/g et un rendement d'élimination du colorant de 91.37%, puis se stabilise durant le temps restant.

V.5.1.2. Influence de la concentration initiale en colorant

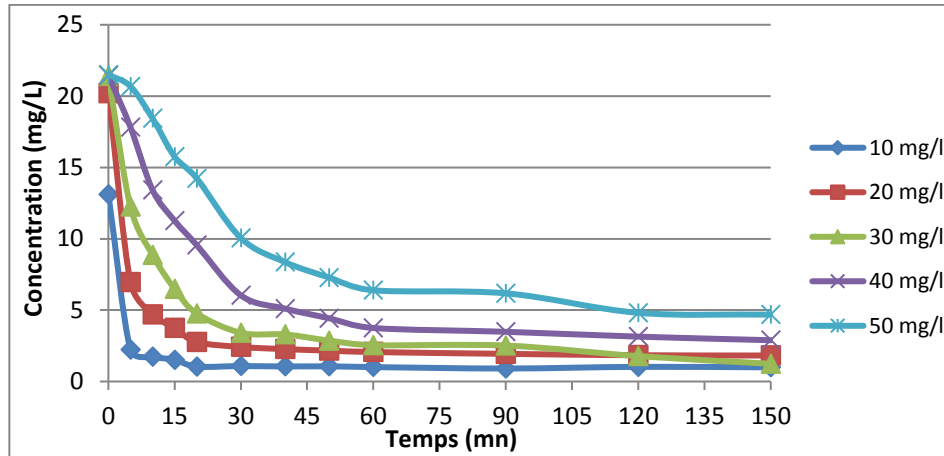


Figure V.7 : Evolution des cinétiques de décoloration en fonction de la charge en colorants.

(Masse d'adsorbant = 1g, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

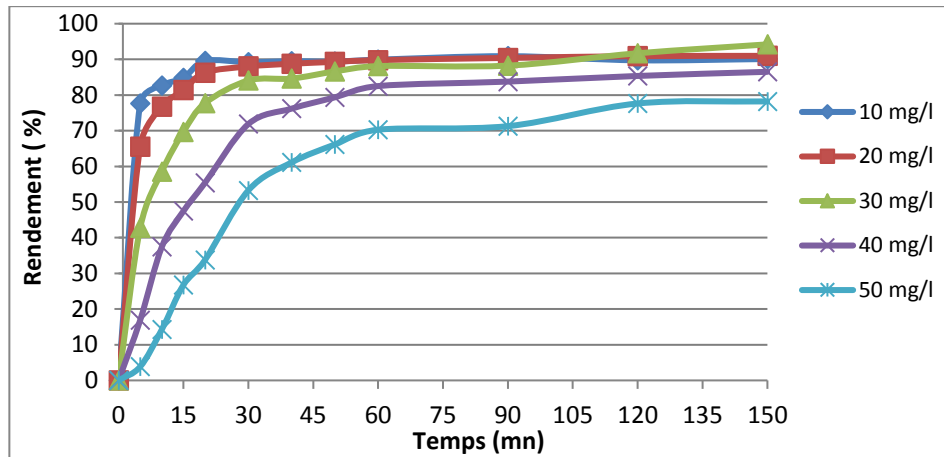


Figure V.8 : Influence de la charge en colorants sur le rendement de décoloration.

(Masse d'adsorbant = 1g, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

D'après les résultats mentionnés dans les figures V.7 et V.8, on remarque une diminution très importante des concentrations en VG pendant 30 minutes, puis diminue lentement jusqu'à 60 minutes, au-delà de ce temps les courbes se stabilisent. Cette stabilité est traduite par une saturation de l'adsorbant, le taux d'élimination du colorant est supérieur à 80% pour la majorité des concentrations en VG après 60 minutes.

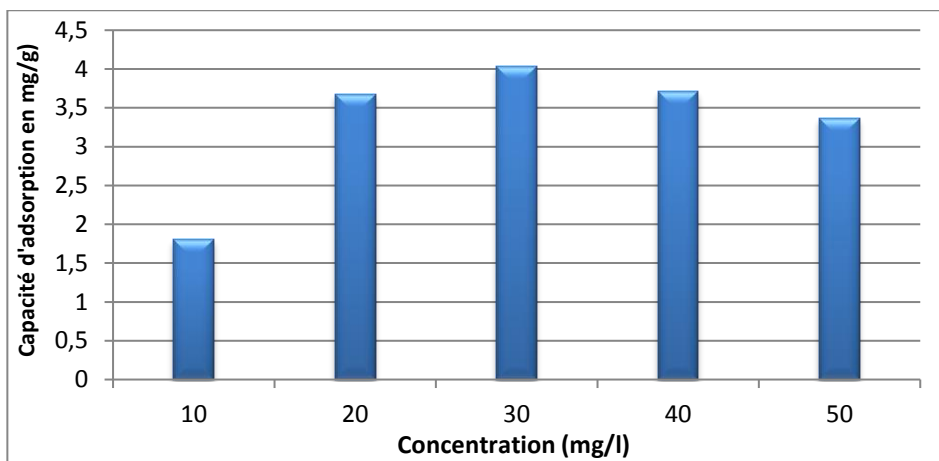


Figure V.9 : Evolution des capacités d’adsorption après 150 mn en fonction de la charge initiale en colorants.
(Masse d’adsorbant = 1g T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

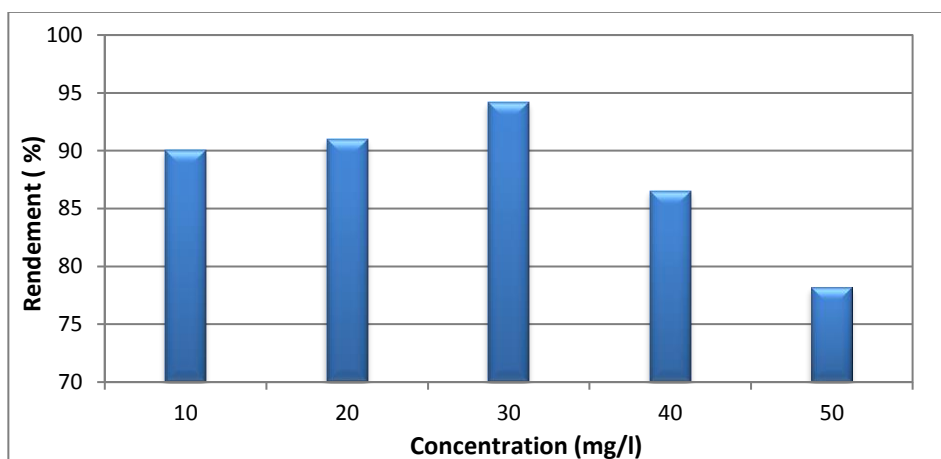


Figure V.10 : Le taux d’élimination du VG sur PND après 150 mn en fonction de la charge initiale en colorants.
(Masse d’adsorbant = 1g, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

D’après la figure V.9, nous remarquons que la capacité d’adsorption de colorant augmente avec l’augmentation de la concentration initiale du VG. Il attend la valeur maximale 4 mg/g pour une concentration de 30 mg/l, puis diminue pour les concentrations supérieures.

La figure V.10 montre que le taux d’élimination du colorant augmente progressivement avec l’augmentation de la concentration initial (de 10 mg/l à 30 mg/l), le pourcentage d’élimination du colorant augmente de 90.0 % et atteint le maximum 94.2 %. Par contre, on observe une diminution de taux de rétention pour les concentrations initiales élevées (supérieur à 30mg/l), le pourcentage diminue jusqu’à 78.2% à 50 mg/l. Ceci est démontré par la saturation des pores d’adsorption du PND.

La concentration initiale 30 mg/l été considérée comme la valeur optimale.

V.5.1.3. Influence de la masse d'adsorbant

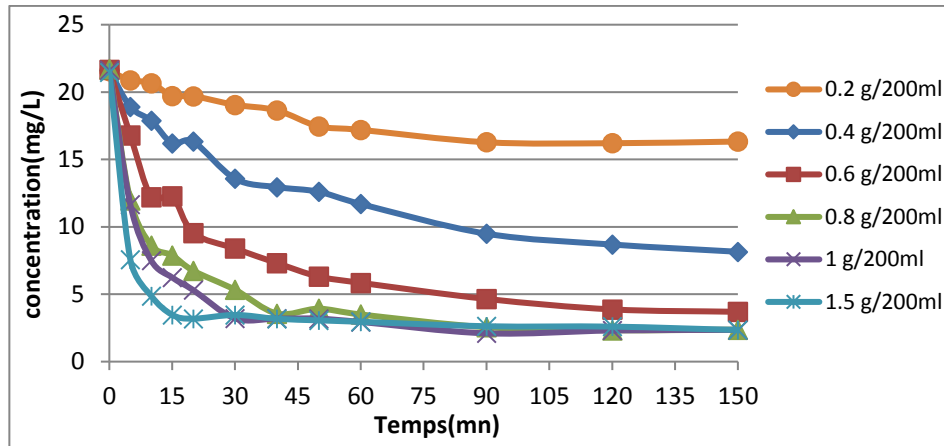


Figure V.11 : Influence de la teneur en PND sur les cinétiques de décoloration.

($C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $T = \text{ambiante}$, $V=200 \text{ ml}$, $V_a=150 \text{ rpm}$).

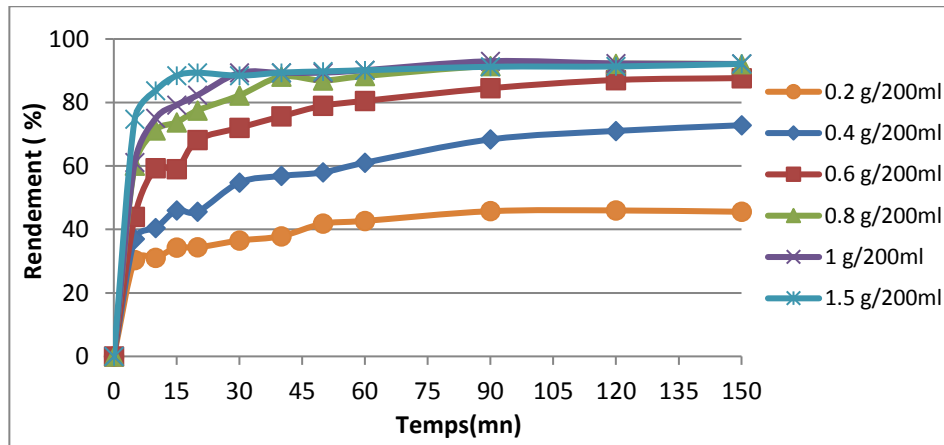


Figure V.12: Influence de la teneur en PND sur les rendements de décoloration.

($C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $T = \text{ambiante}$, $V=200 \text{ ml}$, $V_a=150 \text{ rpm}$).

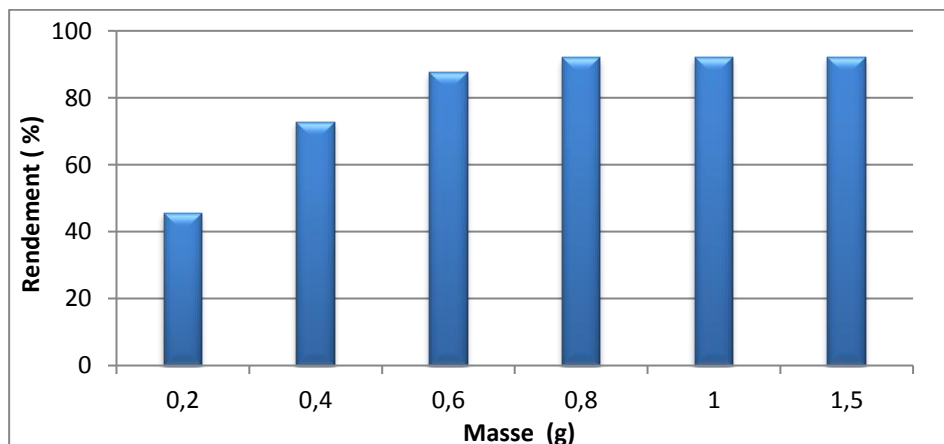


Figure V.13 : Le taux d'élimination du VG sur PND après 150 mn en fonction de la masse.

($C_0 = 30 \text{ mg/l}$, $T = \text{ambiante}$, $V=200 \text{ ml}$, $V_a=150 \text{ rpm}$).

Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination du VG croît avec l'augmentation de la masse, il atteint la valeur maximale de 92.08% correspondant à une masse de 0.8g. Au-delà de cette valeur la quantité d'adsorbant n'a aucun effet sur le rendement, quand la masse passe de 0.8 à 1.5 g qui reste pratiquement fixe à 92%. Ces variations du taux d'élimination du VG peuvent être attribués au nombre de sites actifs d'adsorption et aux groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant.

La masse d'adsorbant de 0.8g est considérée comme la valeur optimale de la masse d'adsorbant.

V.5.1.4. Influence de pH de la solution sur l'adsorption

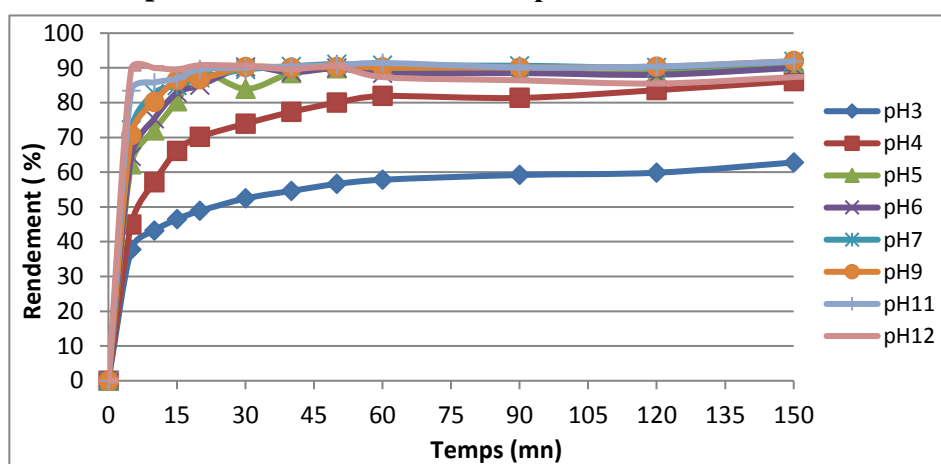


Figure V.14 : Evolution du rendement de la dégradation du VG en fonction du temps pour différentes valeurs de pH.
(Masse d'adsorbant = 1g, C₀ = 30 mg/l, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

Les résultats montrent une décoloration supérieure à 80% est obtenu pour les valeurs de pH 4 à 12 après 50 minutes, à pH=3 le rendement est très faible.

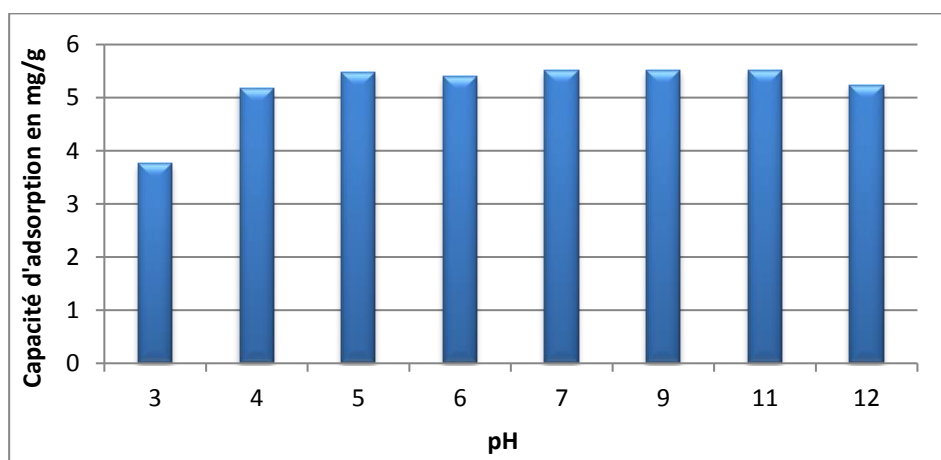


Figure V.15 : Evolution des capacités d'adsorption après 150 mn en fonction de pH.
(Masse d'adsorbant = 1g, C₀ = 30 mg/l, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

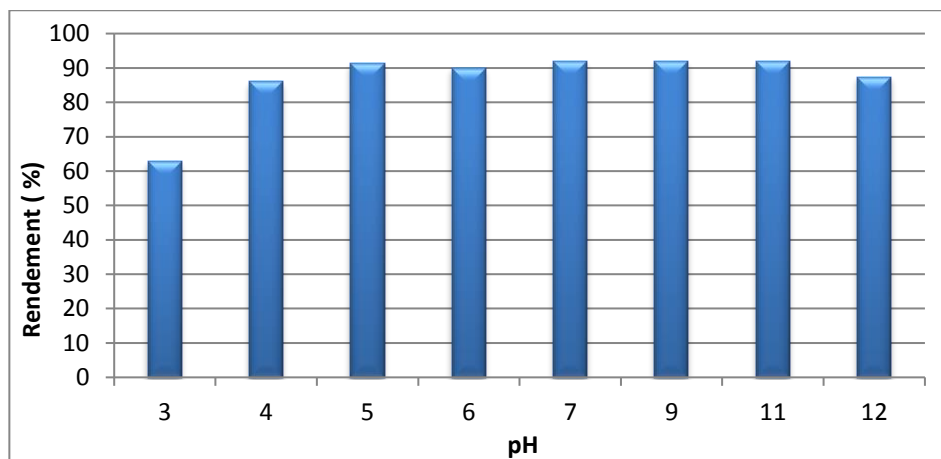


Figure V.16 : Le taux d'élimination du VG sur PND après 150 mn en fonction du pH.

(Masse d'adsorbant = 1g, $C_0 = 30$ mg/l, T = ambiante, V=150 rpm).

Les figures V.15 et V.16, montrent une augmentation de la quantité adsorbée de VG entre pH=3-5 de 62.8% à 91%. Pour le domaine du pH=5-11 on remarque une stabilité de la quantité adsorbée de 91%, puis diminue à pH=12.

À pH < 5, le taux d'élimination du VG est faible car la surface de l'adsorbant est entourée par les ions H^+ et l'adsorption compétitive s'est produite entre les protons H^+ et le colorant cationique vers les sites de fixation [108]. Pour les valeurs de Ph 4 à 5, l'augmentation de la quantité du VG adsorbe peut-être due à la présence d'une charge négative sur la surface de l'adsorbant qui est responsable de la fixation du VG (colorant cationique). À pH 12, une l'adsorption de VG diminue en raison de la formation de complexes hydroxyles solubles [109].

V.5.1.5. Influence de la température

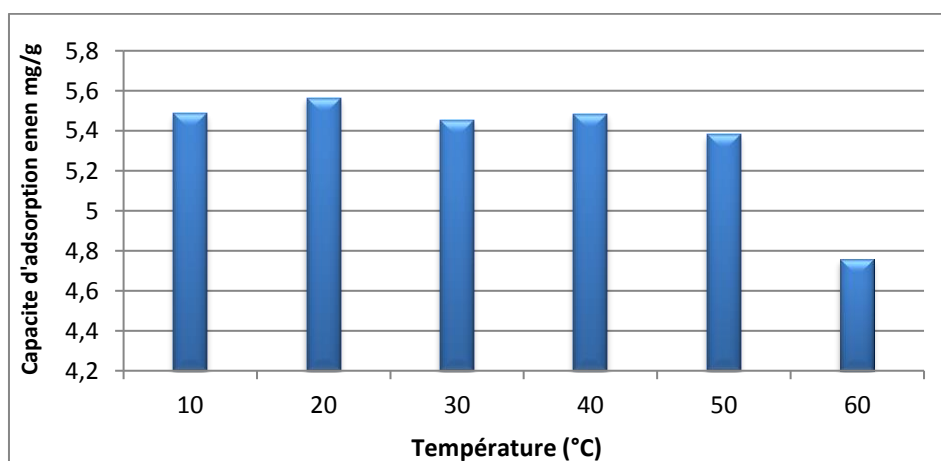


Figure V.17 : Evolution des capacités d'adsorption après 150 mn en fonction de la température.

(Masse d'adsorbant = 1g, $C_0 = 30$ mg/l, V=200 ml, Va=150 rpm).

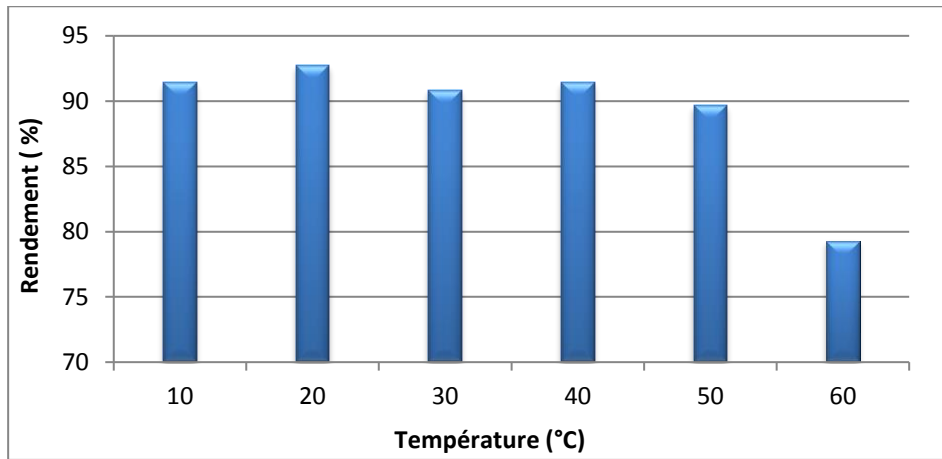


Figure V.18 : Le taux d'élimination du VG sur PND après 150 en fonction de la température.

(Masse d'adsorbant = 1g, $C_0 = 50$ mg/l, $V=200$ ml, $V_a=150$ rpm).

D'après les figures V.17 et V.18 on remarque qu'une meilleure adsorption est obtenue à une température de 20 °C avec un rendement de 92.73% et une capacité d'adsorption de 5.56 mg/g. Une augmentation de la température entraîne une diminution du taux d'élimination et la capacité d'adsorption du VG. Ceci signifie que le processus est exothermique, et conduit dans ces conditions à une adsorption physique.

V.5.1.6. Cinétiques d'adsorption du VG sur PND

Les courbes linéaires du modèle pseudo-premier ordre ($1/q_t$ en fonction de $1/t$) et modèle du pseudo-second ordre (t/q_t en fonction de t) pour l'adsorption du VG, qui sont représentés sur les figures V.19 et V.20, ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses (k_1 et k_2), et les coefficients de corrélation correspondants (Tableau V.3).

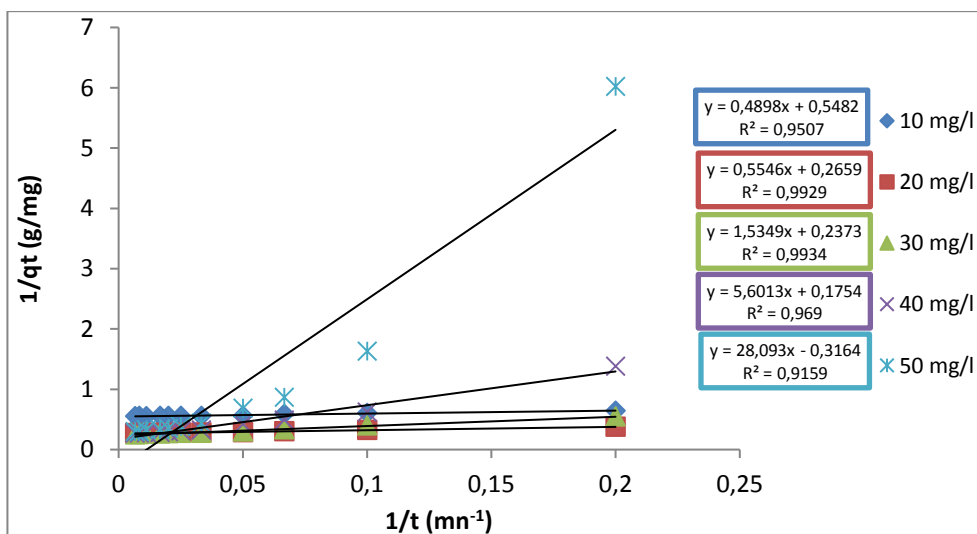


Figure V.19 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre du VG sur PND.

(Masse d'adsorbant = 1g, $T =$ ambiante, $V=200$ ml, $V_a=150$ rpm).

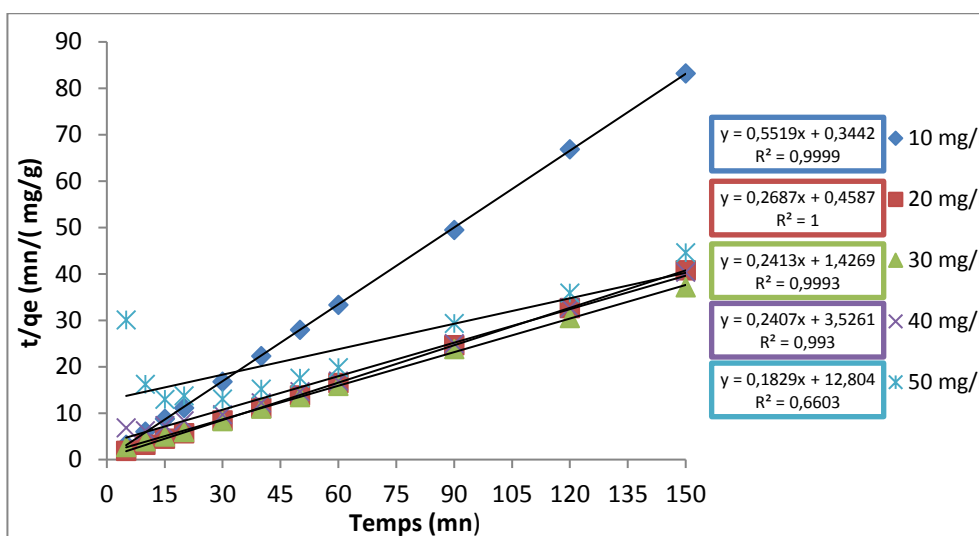


Figure V.20 : Modélisation de la cinétique d’adsorption du pseudo-second ordre du VG sur PND.

(Masse d’adsorbant = 1g, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

Tableau V.3 : Paramètres cinétiques du pseudo-premier et pseudo-second ordre pour la rétention du VG par PND.

cinétique de pseudo-premier ordre		
C (mg/L)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)
10	0,9507	0,893
20	0,9929	2,085
30	0,9934	6,468
40	0,969	31,934
50	0,9159	-
cinétique de pseudo-second ordre		
C (mg/L)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
10	0,999	0,885
20	1	0,157
30	0,9993	0,041
40	0,993	0,016
50	0,6603	0,002

Le meilleur modèle qui peut être choisi pour décrire la cinétique d’adsorption est celui qui présente des coefficients de corrélation R² les plus élevés.

Le tableau V.3 indique que les cinétiques d’adsorption du VG reproduit le modèle cinétique de pseudo-second ordre avec de bon coefficients de corrélation.

V.5.1.7. Isothermes d'adsorption du VG sur PND

Les équations de Freundlich (V.3) et de Langmuir (V.4) sont utilisées sous leur forme linéarisée pour l'exploitation des isothermes d'adsorption [110] :

$$\frac{x}{m} = k \times c_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{V.3})$$

$$\frac{x}{m} = \frac{k_L \times q_m \times C_e}{(1 + k_L \times C_e)} \quad (\text{V.4})$$

- k : et n sont des constantes caractéristiques de l'efficacité d'adsorbant donné vis à d'un soluté donné utilisé.

- x/m : la capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

- k_L : est une constante d'équilibre thermodynamique (l/mg).

- q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

La figure V.21 représente la quantité du VG adsorbée par PND en fonction de la concentration à l'équilibre, les résultats montrent une forme L selon la classification de Giles et all.

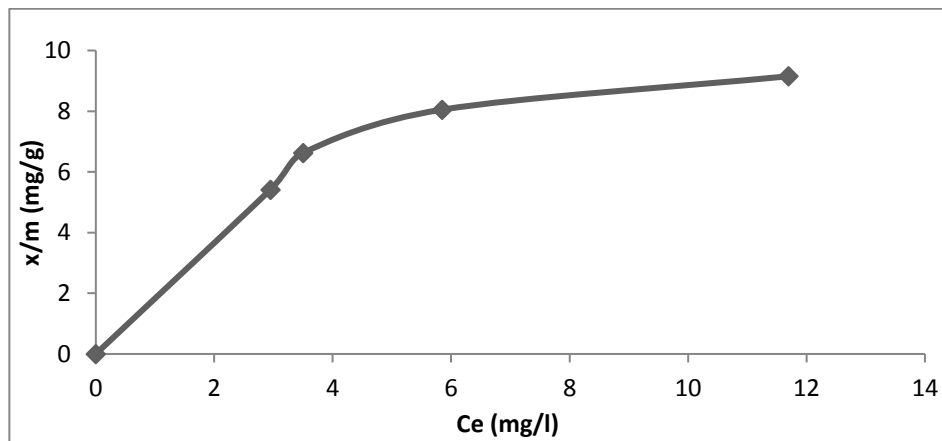


Figure V.21 : Isotherme d'adsorption du VG sur PND.

(Masse d'adsorbant = 1g, $C_0 = 30$ mg/l, $T =$ ambiante, $V=200$ ml, $V_a=150$ rpm).

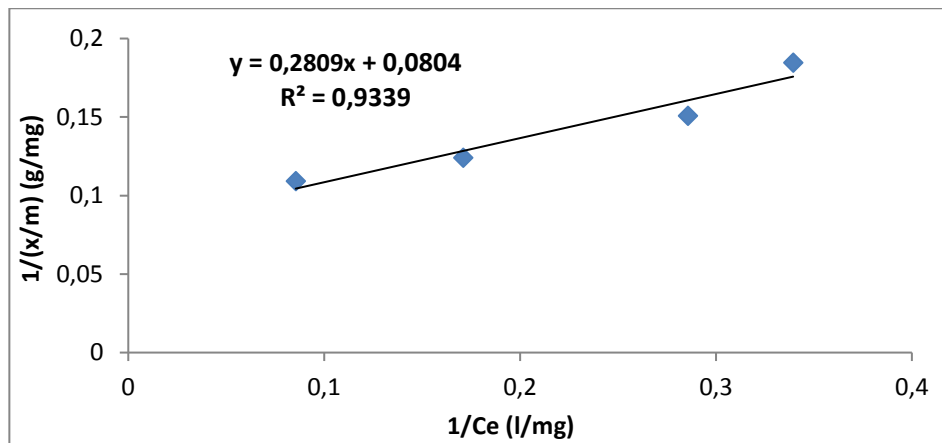


Figure V.22 : Isothermes d’adsorption du VG sur PND selon le modèle de Langmuir.

(C₀ = 30 mg/l, T = ambiante, V=200 ml, V_a=150 rpm).

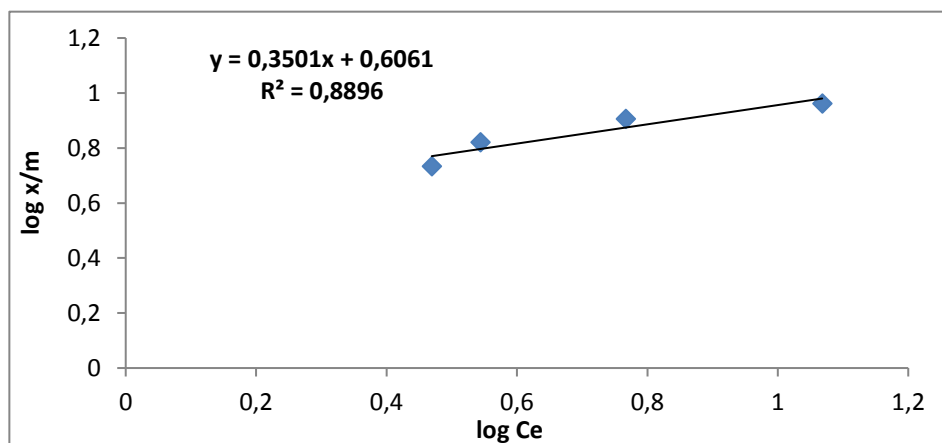


Figure V.23 : Isothermes d’adsorption du VG sur PND selon le modèle de Freundlich

(C₀ = 30 mg/l, T = ambiante, V=200 ml, V_a=150 rpm).

Tableau V.4 : Les paramètres des isothermes d’adsorption du VG sur PND.

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
q _m (mg/g)	k _L (l/mg)	R _L	R ²	k _F (mg/g)(l/mg) ^(1/n)	1/n	R ²
12,43	0,286	0,1	0,9339	4,037	0,3501	0,8869

Les résultats montrent que le modèle de Langmuir (figure V.22) présente une meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux. Alors que le modèle de Freundlich (Figure V.23) l’est moins.

Selon ces résultats nous pouvons conclure que :

- le modèle de Langmuir décrit mieux l’adsorption du VG sur les PND.
- l’adsorption de VG sur le PND est favorable puisque le facteur de séparation R_L est inférieur à 1.

V.5.2. Adsorption du VG sur CND

V.5.2.1. Influence de temps de contact

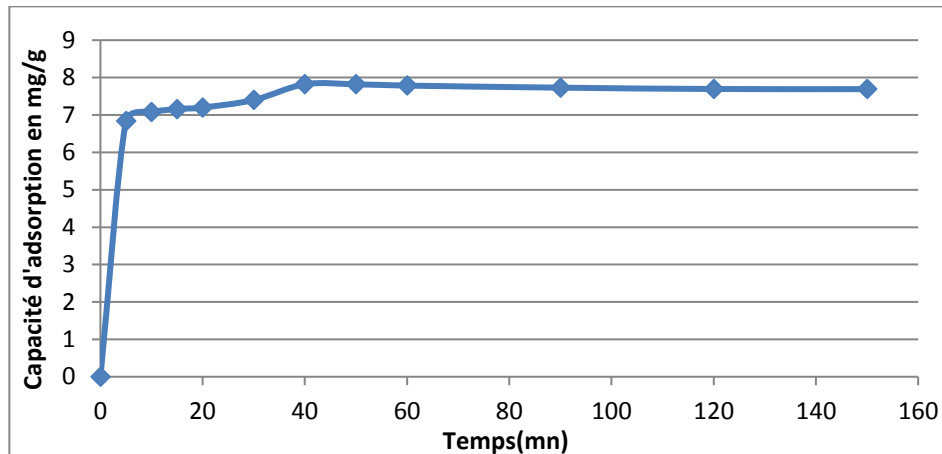


Figure V.24 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du VG sur CND.

(Masse d'adsorbant = 1g, $C_0 = 40$ mg/l, T = ambiante, V=200 ml, $V_a=150$ rpm).

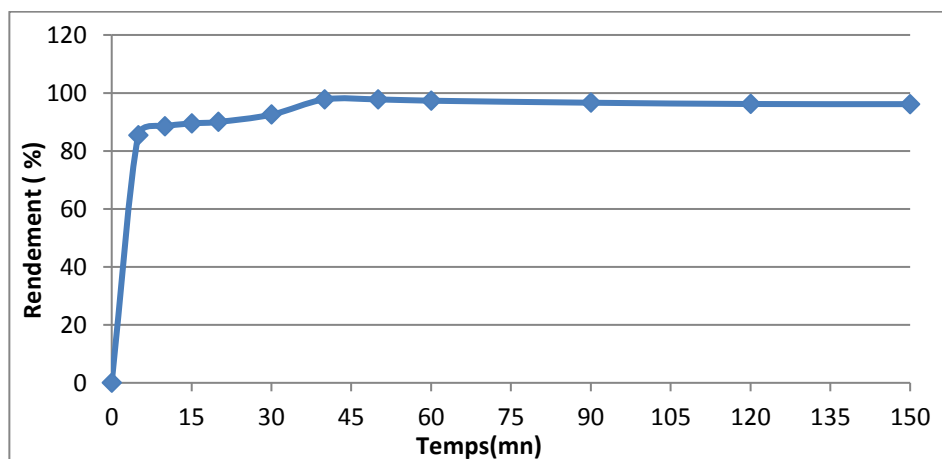


Figure V.25 : Le taux d'élimination du VG sur CND en fonction du temps de contact.

(Masse d'adsorbant = 1g, $C_0 = 40$ mg/l, T = ambiante, V=200 ml, $V_a=150$ rpm).

Les résultats présentés dans les figures V.24 et V.25 montrent que la quantité adsorbée du VG augmente très rapidement pendant les 5 premières minutes, car les sites d'adsorption sont largement disponibles, ensuite elle devient plus lente jusqu'à 40 minutes pour atteindre un optimum de 97.76 % avec capacité 7.82 mg/g, et se stabilise pour les temps restants.

La raison de stabilisation de la quantité adsorbée est la réversibilité de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, cette étape exprime l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

V.5.2.2. Influence de la concentration initiale en colorant

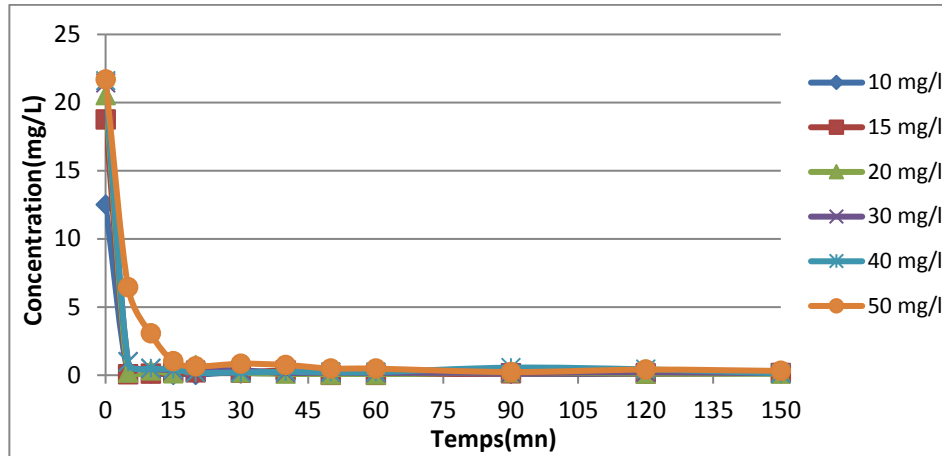


Figure V.26 : Evolution des cinétiques de décoloration en fonction de la charge en colorants.

(Masse d'adsorbant = 1g, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

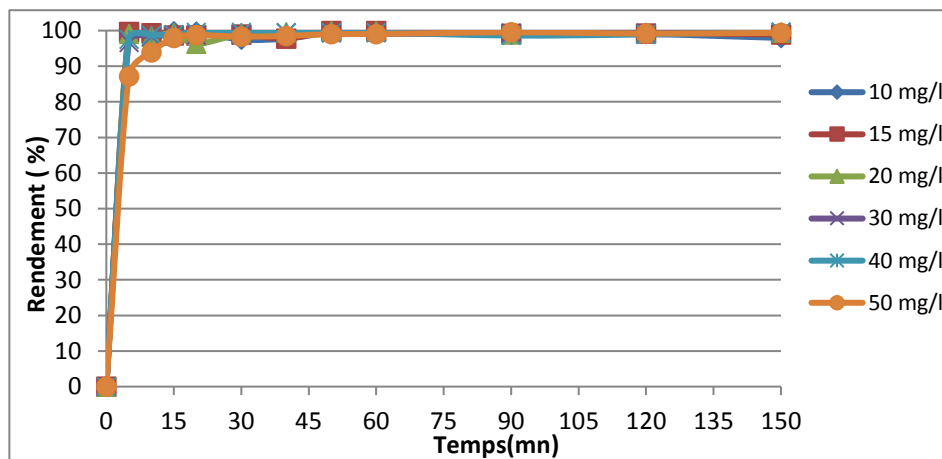


Figure V.27 : Influence de la charge en colorants sur le rendement de décoloration.

(Masse d'adsorbant = 1g, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

D'après les résultats de la figure V.26, on remarque une diminution très importante de concentration en VG durant les 10 premières minutes. Nous pouvons dire que l'élimination du VG par le CND, présente une cinétique très rapide.

Nous constatons également dans la figure V.27, un rendement élevé supérieur à 95 % pour l'ensemble des concentrations après 10 minutes.

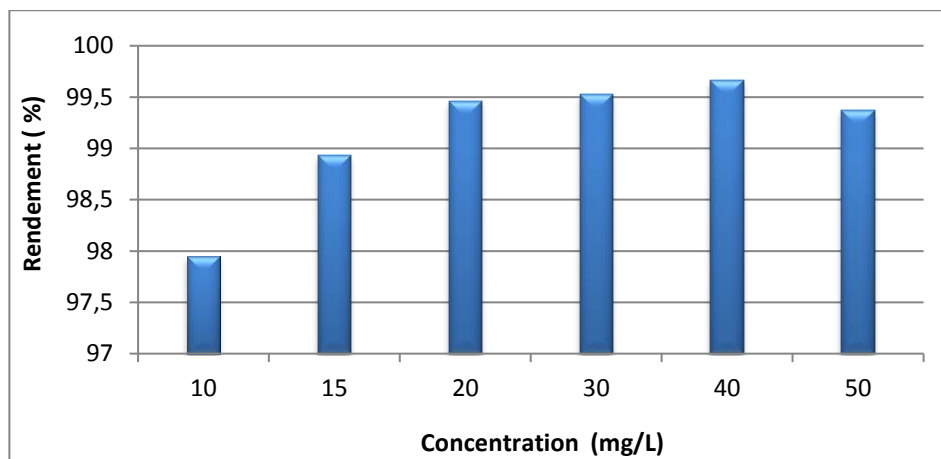


Figure V.28 : Le taux d'élimination du VG sur CND après 150 mn en fonction de la charge initiale en colorants.
(Masse d'adsorbant = 1g, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

La figure V.28 montre que le rendement augmente pour les concentrations de 10 à 40 mg/l, puis diminue en raison de la saturation de la surface adsorbant. Le rendement optimal est 99.66% pour une concentration du 40mg/l.

V.5.2.3. Influence de la masse d'adsorbant

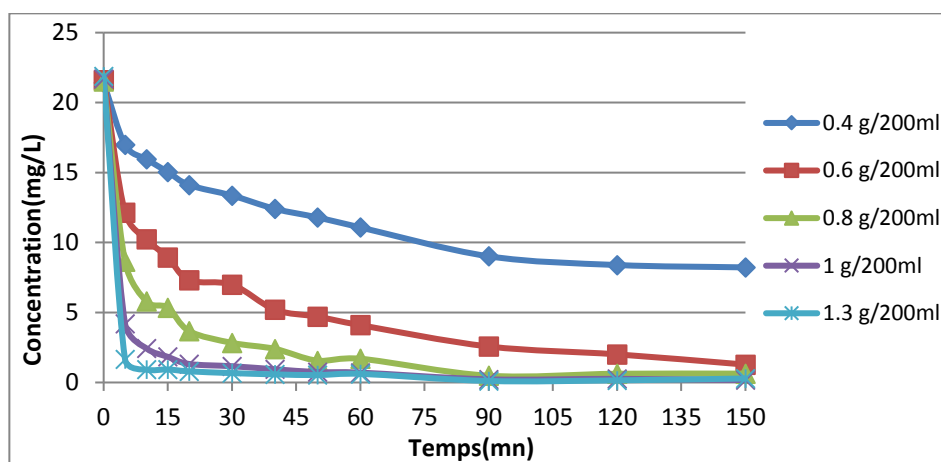


Figure V.29 : Influence de la teneur en CND sur les cinétiques de décoloration.
(C₀ = 40 mg/l, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

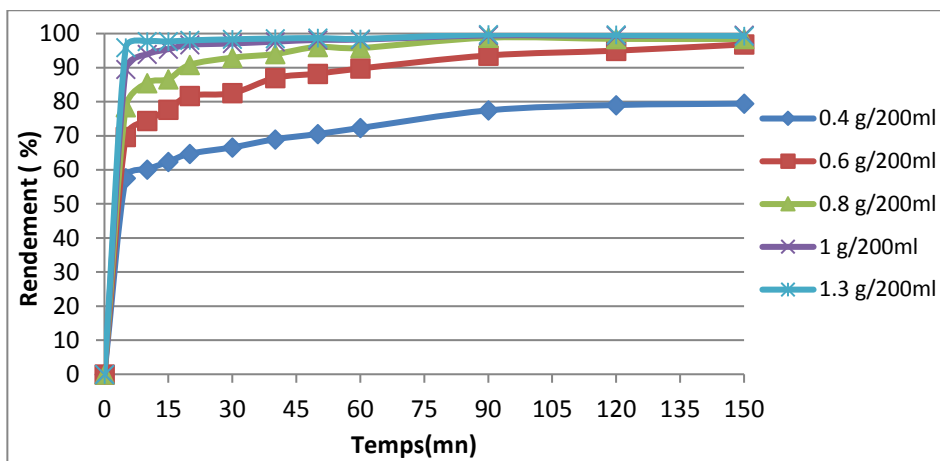


Figure V.30 : Influence de la teneur en CND sur les rendements de décoloration des solutions du VG.

($C_0 = 40 \text{ mg/l}$, $T = \text{ambiante}$, $V=200 \text{ ml}$, $V_a=150 \text{ rpm}$).

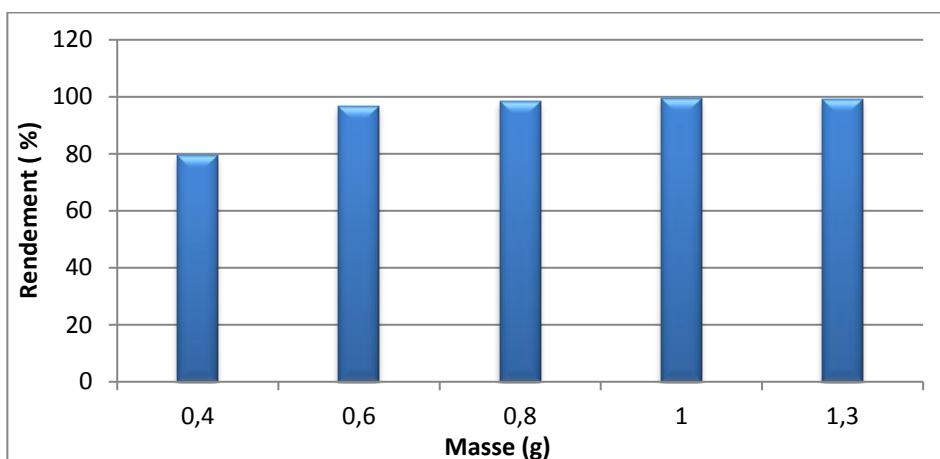


Figure V.31 : Le taux d'élimination du VG sur CND après 150 mn en fonction de la masse.

($C_0 = 40 \text{ mg/l}$, $T = \text{ambiante}$, $V=200 \text{ ml}$, $V_a=150 \text{ rpm}$).

Les résultats montrent que la quantité du VG adsorbée augmente à mesure que la masse de l'adsorbant augmente. Le taux d'élimination maximal enregistré est de 99.57% pour une masse égale à 1g. Au-dessus de 1g de CND, le taux d'élimination devient constant (Figure V.31). L'augmentation du taux de réduction du VG avec l'augmentation de la masse d'adsorbant est due à la disponibilité d'une grande surface active. D'autre part, la constance du taux d'élimination du colorant pour une masse supérieure à 0.8g est due à l'encombrement de la solution par le CND qui empêche les molécules de VG d'accéder aux sites actifs.

V.5.2.4. Influence du pH initial sur l'adsorption

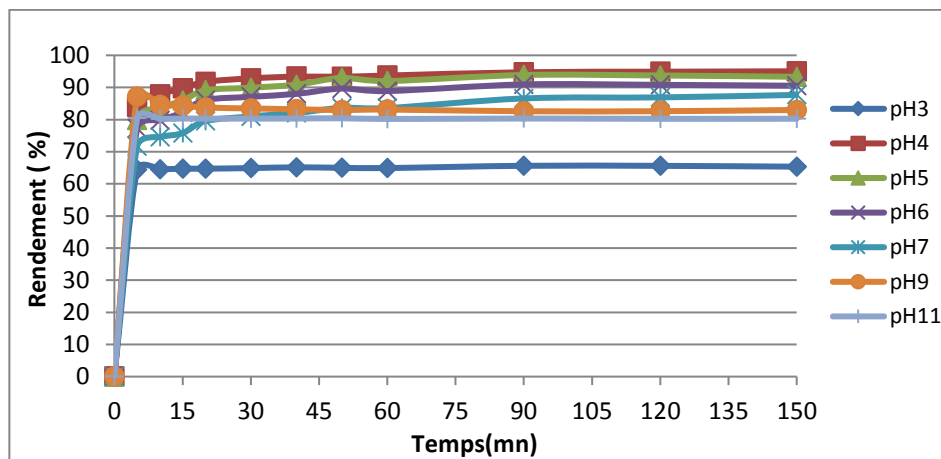


Figure V.32 : Evolution du rendement de la dégradation du VG en fonction du temps pour différentes valeurs de pH. (Masse d'adsorbant = 1g, C₀ = 40 mg/l, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

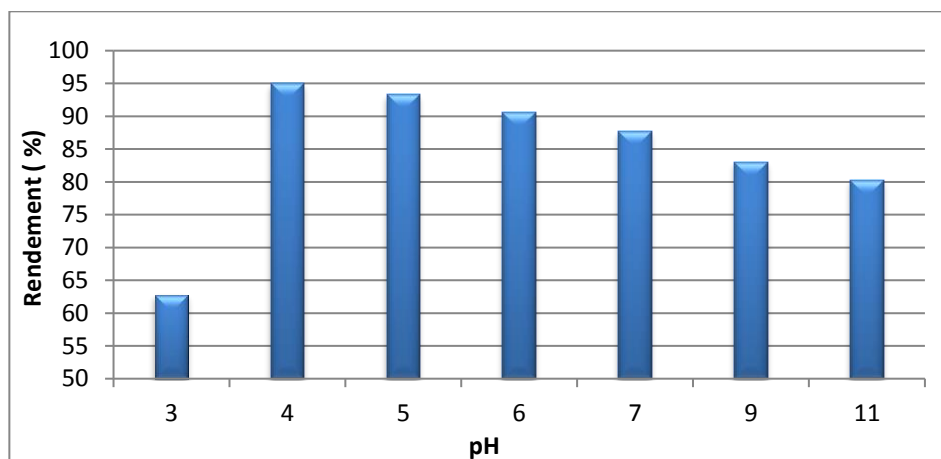


Figure V.33 : Le taux d'élimination du VG sur VND après 150 mn en fonction du pH. (Masse d'adsorbant = 1g, C₀ = 40 mg/l, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

Les résultats montrent une augmentation de la quantité adsorbée du VG entre pH=3 et 4 de 62.79% à 95%, ce qui indique que l'adsorption est favorable en milieu acide.

Pour le domaine du pH=4 à 11, on remarque que la quantité adsorbée diminue graduellement (pseudo linéaire) pour atteindre un minimum de 80.25%. Elle diminue également lorsque le pH de la solution devient plus acide. Cela peut être expliqué par le fait qu'à des très faibles valeurs du pH (milieu très acide < 4), la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H⁺ ce qui diminue l'interaction des ions du VG (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le VG et le site actif, en raison de la répulsion

électrostatique et la compétition entre les ions H^+ et le colorant cationique sur les sites d'adsorption.

En milieu faibles valeurs du pH, la quantité adsorbée est élevée, car la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface de l'adsorbant [111,112].

Par contre au pH élevé (milieu basique), la quantité adsorbée de VG diminue, Probablement à cause de la charge positive de la surface d'adsorbant, dans ce cas, l'adsorption des espèces cationiques n'est pas favorisée.

Le taux d'élimination maximal 95 % est atteint à $pH = 4$.

V.5.2.5. Influence de la température

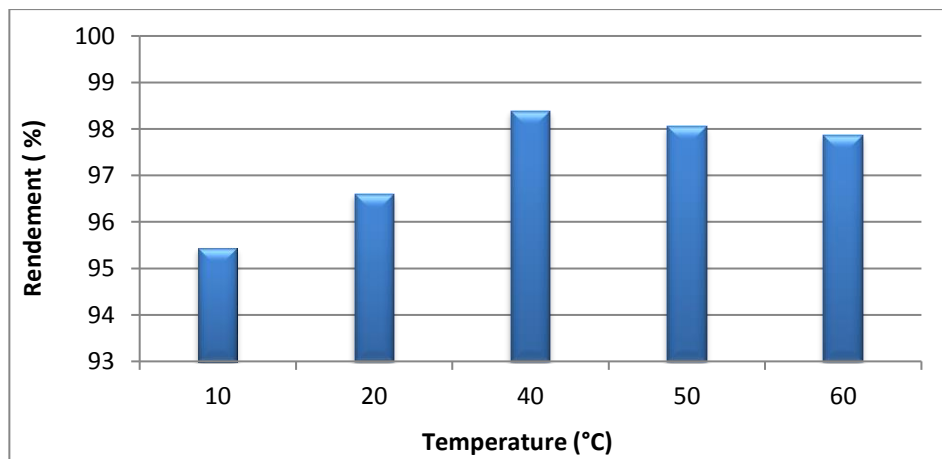


Figure V.34 : Le taux d'élimination du VG sur CND après 150 mn en fonction de la température.

(Masse d'adsorbant = 1g, $C_0 = 40$ mg/l, $V=200$ ml, $V_a=150$ rpm).

Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination de VG, augmente avec l'augmentation de température de la solution. En effet, il passe de 95.44 % à 98.39 % quand la température passe de 10 à 40 °C, ensuite il diminue avec un rythme plus faible pour atteindre 97.87% à 60°C. L'optimum de rendement est 99.39% obtenu à 40 °C.

V.5.2.6. Cinétiques d'adsorption du VG sur CND

Les courbes linéaires des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre pour l'adsorption du VG sont représentés sur les figures V.35 et V.36. Les paramètres des vitesses et les coefficients de corrélation sont regroupés dans le tableau V.5.

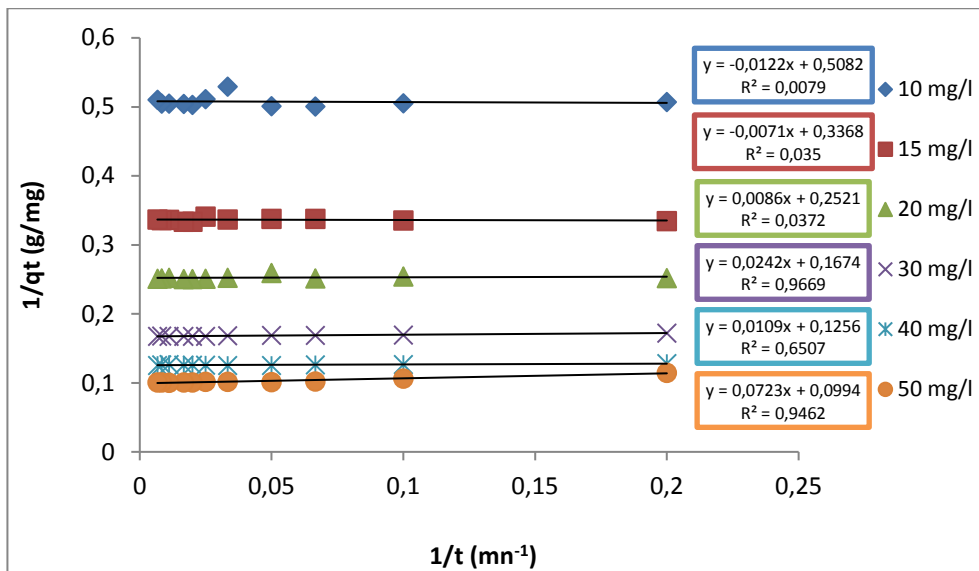


Figure V.35 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre du VG sur PND.

(Masse d'adsorbant = 1g, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

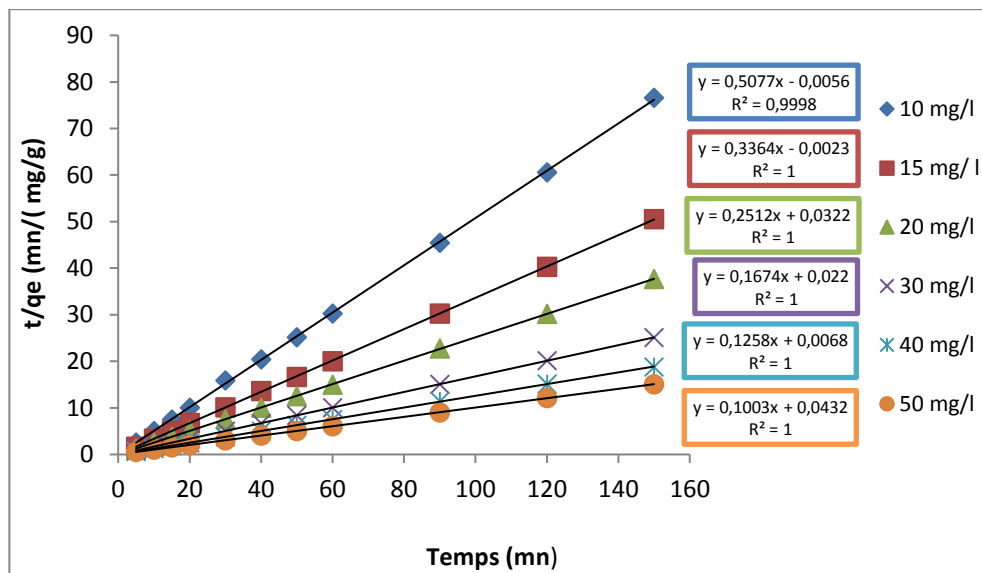


Figure V.36 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre du VG sur CND.

(Masse d'adsorbant = 1g, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

Tableau V.5 : Paramètres cinétiques du pseudo-premier et pseudo-second ordre pour la rétention du VG par CND.

Cinétique de pseudo-premier ordre		
C (mg/L)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)
10	0,007	-
15	0,035	-
20	0,037	0,031
30	0,966	0,143
40	0,650	0,08
50	0,946	0,727
Cinétique de pseudo-second ordre		
C (mg/L)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ . min ⁻¹)
10	0,999	-
15	1	-
20	1	1,968
30	1	1,267
40	1	2,604
50	1	0,232

D'après le tableau V.5 montrent que l'élimination du VG par adsorption sur CND suit une loi cinétique du pseudo-second ordre ($R^2 = 1$).

V.5.2.7. Isothermes d'adsorption du VG sur CND

L'allure de la courbe de la figure V.37 représente la quantité du VG adsorbé par CND en fonction de la concentration à l'équilibre.

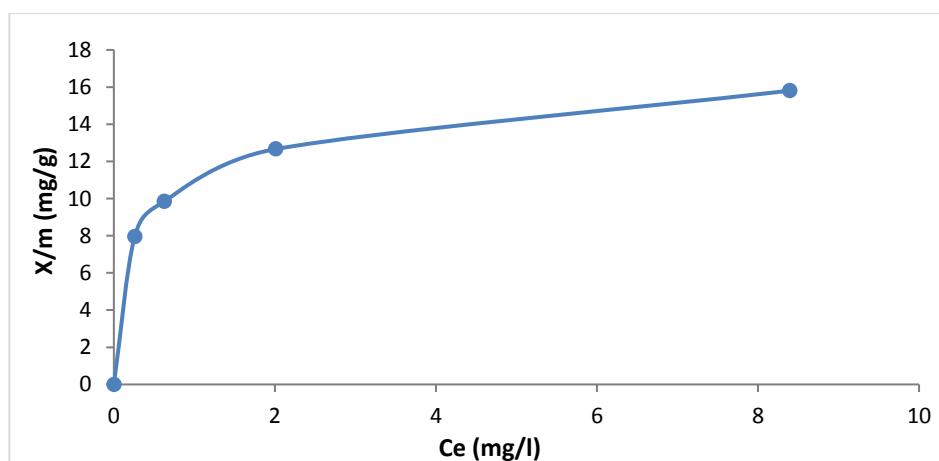


Figure V.37 : Isotherme d'adsorption du VG sur CND.

(C₀ = 40 mg/l, T = ambiante, V=200 ml, Va=150 rpm).

D'après le figure V.37 l'isotherme d'adsorption du VG sur CND est de forme L selon la classification de Giles et al.

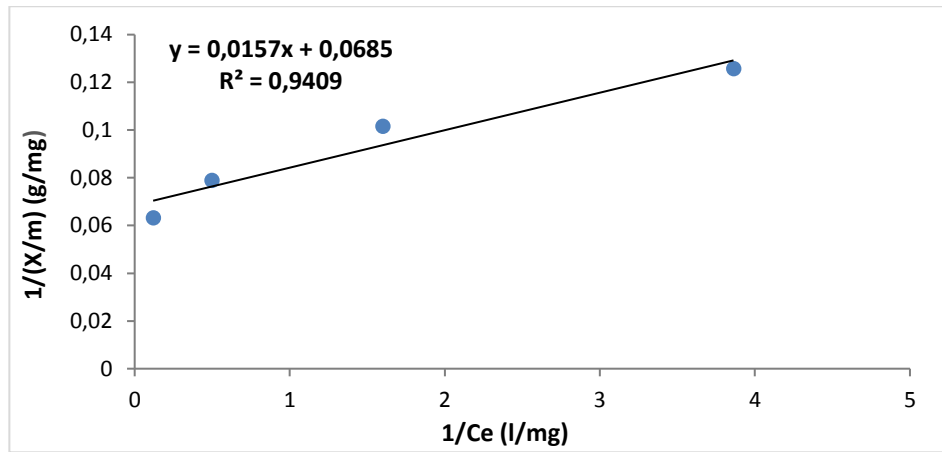


Figure V.38 : Isothermes d’adsorption du VG sur CND selon le modèle de Langmuir.
($C_0 = 40 \text{ mg/l}$, $T = \text{ambiante}$, $V=200 \text{ ml}$, $V_a=150 \text{ rpm}$).

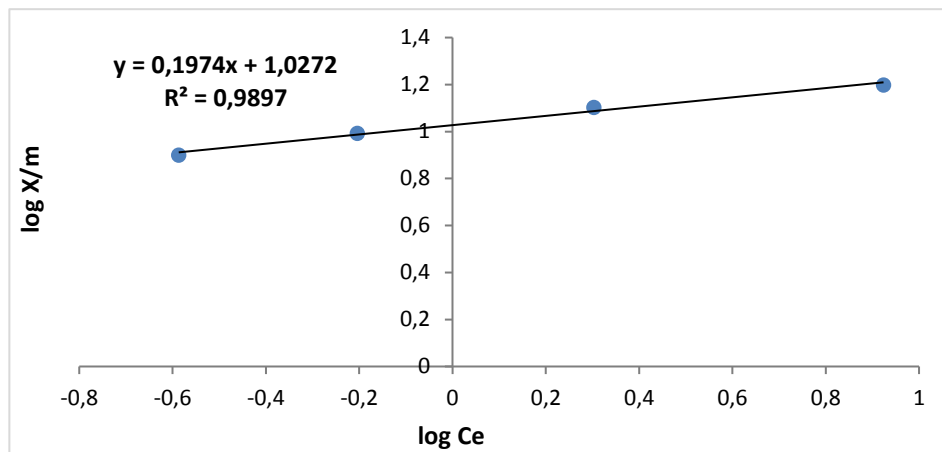


Figure V.39 : Isothermes d’adsorption du VG sur CND selon le modèle de Freundlich.
($C_0 = 40 \text{ mg/l}$, $T = \text{ambiante}$, $V=200 \text{ ml}$, $V_a=150 \text{ rpm}$).

Tableau V.6 : Les paramètres des isothermes d'adsorption du VG sur CND.

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
$q_m \text{ (mg/g)}$	$K_L \text{ (L/mg)}$	R_L	R^2	$K_F \text{ (mg/g) (L/mg)}^{(1/n)}$	$1/n$	R^2
14,59	4,363	0,0057	0,9409	10,646	0,1975	0,9897

On se basant sur les coefficients de corrélation, présentés dans le tableau V.6, on peut dire que le modèle de Freundlich, décrit mieux l’isotherme d’adsorption du VG sur CND, avec un coefficient de corrélation $R^2=0.9897$ et une constante de Hall $R_L < 1$ impliquant que l’adsorption du VG sur CND est favorable.

Conclusion

Notre étude a eu comme objectif le traitement d'une solution aqueuse chargée d'un colorant synthétique le violet de gentiane en utilisant la technique d'adsorption sur deux supports naturels provenant d'un déchet végétal dans le but de le valoriser, l'exploiter dans la dépollution des effluents industriels et de protection de l'environnement.

Cette étude a été réalisée en deux étapes ; la première est la fabrication de deux supports adsorbants, la poudre brute et le charbon actif à base des noyaux de dattes.

- ✚ L'analyse granulométrique a montré que le diamètre moyen de la PND est de 0,65 mm, une densité apparente de 0.62, une teneur en humidité de 4.33%, pour un pH de 6,8.
- ✚ L'analyse spectrale IR nous a permis d'identifier les fonctions de surface du PND et du CND étudié, elle a mis en évidence la présence des groupements fonctionnels tels que hydroxyles, carbonyle, aromatique, carbonate ...etc.
- ✚ La température optimale de carbonisation est obtenue à 550°C avec un rendement de 90.53% et une capacité d'adsorption de 0.45 mg/g après 1heure de traitement.

La seconde étape est la réalisation de l'ensemble des essais qui nous ont permis d'aboutir aux résultats qui peuvent être résumés comme suit :

- ✚ Les rendements d'élimination du colorant (VG) sur les PND et CND sont optimales respectivement pour les valeurs suivantes : pH 7 et 4, masse 0.8 et 1g, des concentrations initiales en VG 30 et 40 mg/l et températures de 20 et 40°C.
- ✚ L'étude cinétique montre que le mécanisme des deux adsorptions peut être décrit par une cinétique du pseudo-second ordre. Le tracé des isothermes des adsorptions montre que le modèle de Langmuir représente parfaitement l'adsorption du VG sur les PND avec une capacité d'adsorption maximale 12.43 mg/g et Freundlich pour CND avec une capacité d'adsorption maximale 14.59 mg/g
- ✚ Les isothermes d'adsorption de VG sur le PND et CND sont de type L selon la classification de Gille et all.

En conclusion des résultats obtenus, nous pouvons dire que le noyau de datte est un adsorbant potentiel pour l'élimination du colorant VG à partir des solutions aqueuses. Etant disponible localement et à faible coût, il peut être utilisé comme un agent d'adsorption économique et rentable pour les effluents industriels sous réserve d'envisager une étude complémentaire telle que la régénération de ce produit pour qu'il devienne commercialement compétitif.

*Références
bibliographiques*

- [1] **WELHAM, Arthur.** The theory of dyeing (and the secret of life). Journal of the Society of Dyers and Colourists, 2000, vol. 116, no 5, p. 140-3.
- [2] **NEEDLES, Howard L.** Textile fibers, dyes, finishes, and processes: a concise guide. New Jersey: Noyes Publications, 1986.
- [3] **SEN, D.** Reference Book on Chemical Engineering. New Age International, p) Ltd, Publishers, New Delhi, 2005.
- [4] **GUIVARCH, Elodie.** Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat. Marne-la-Vallée,2004.
- [5] **BOUSNOUBRA, Ibtissem et DJEBBAR, Kamel.** Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO Thèse de doctorat, Université des frères Mentouri Constantine 1, 2017.
- [6] **CHEBLI, Derradji.** Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif ,2012.
- [7] **BENAMROUI, Faouzia.** Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas –Sétif Algérie, 2014.
- [8] **ROBERT, Didier, PARRA, Sandra, PULGARIN, César, et al.** Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. Applied Surface Science, 2000, vol. 167, no 1-2, p. 51-58.
- [9] **GUILLARD, Chantal, LACHHEB, Hinda, HOUAS, Ammar, et al.** Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, vol. 158, no 1, p. 27-36.
- [10] **CHERGUI, Souâd.** Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat. Université Paris-Est, 2010.
- [11] **Stolte, M, M, Vieth, Acta Endosc.** 31 (2) Vol. XXXI, PP. 125–130. (2001).
- [12] **CREPY, M. N.** Dermatoses professionnelles aux colorants. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, INRS, 2004.
- [13] **KORNBRUST, Douglas et BARFKNECHT, Thomas.** Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture DNA repair assays. Environmental mutagenesis, 1985, vol. 7, no 1, p. 101-120.
- [14] **SAIDI, Fatima Zahra.** Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Thèse de Magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, 2013.

- [15] **OUBAGHA, N.** Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de magister, département de chimie, université Mouloud Hammeri Tizi Ouzou, Algérie.
- [16] **MANSOUR, Hedi, BOUGHZALA, Oualid, BARILLIER, Daniel, et al.** Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2011, vol. 24, no 3, p. 209-238.
- [17] **NAIDJA, Lamri.** Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Thèse de Magister, Université Dementouri de Constantine, 2010.
- [18] **ALOUNIA NAJETE.** Dégradation photo catalytique de polluant organique (Méthyle orange, Pentachlorophenol et Acide benzoïque) en présence du Dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode SOL-GEL. Thèse Magister, Université de Badji Mokhtari Annaba ,2009.
- [19] **BENOSMAN, ASMA.** Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. Diplôme de Magistère, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen,2011.
- [20] **Mir Hedayatullah.** Les Colorants Synthétiques.1ère édition, 4ème trimestre ,1976.
- [21] **GAFFOUR, Hafida.** Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée. Diplôme de Magistère, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen,2011.
- [22] **SIMONET, Georges.** Guide des techniques de l'ennoblissement textile. SPET. Chapitre 11, édition industrie textile 1982.
- [23] **GRIFFITHS, J.** Developments in the light absorption properties of dyes-color and photochemical reactions. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry Oxford, 1984. p. 1-30.
- [24] **ABOUZAID, Amina.** Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile: Coagulation-floculation-adsorption-nanofiltration. Thèse de doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [25] **DESOILLE, Henri, SCHERRER, Jean, et TRUHAUT, Rene.** Précis de médecine du travail. 5^{ème} édition Masson, 1987, 838-845.
- [26] **BLIEFERT, Claus et PERRAUD, Robert.** Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets. De Boeck 2e édition, Bruxelles,2008.
- [27] **L. Hansser.** Tartrazine on trial. Fd. Chem. Toxicol. 22, 1984, 1019-1026.
- [28] **NORSETH, Tor.** The carcinogenicity of chromium. Environmental health perspectives, 1981, vol. 40, p. 121.
- [29] **BRINGMANN, G. et KÜHN, R.** Vergleichende wassertoxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen. Gesundheits-Ingenieur, 1959, vol. 4, no 80, p. 115-120.

- [30] **POOTS, V. J. P., MCKAY, G., et HEALY, J. J.** Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1978, p. 926-935.
- [31] **HUSAIN, Qayyum.** Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: a review. *Critical reviews in biotechnology*, 2006, vol. 26, no 4, p. 201-221.
- [32] **YUAN, Rusheng, GUAN, Rongbo, SHEN, Wenzhong, et al.** Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO₂ and activated carbon fibers. *Journal of colloid and interface science*, 2005, vol. 282, no 1, p. 87-91.
- [33] **FGHIRE .R, ELBOUHALI. H, ESSHAIMI. M, Khouhaddou. A.** Caractérisation d'un Colorant Naturel. *Mémoire Magister, Université Cadi Ayyad Marrakech*, 2006.
- [34] **SIEDLECKA, Ewa M., WIĘCKOWSKA, Anna, et STEPNOWSKI, Piotr.** Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *Journal of hazardous materials*, 2007, vol. 147, no 1-2, p. 497-502.
- [35] **BARKA, Noureddine.** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. *Thèse de doctorat, Université de Ibn Zohr, Agadir*, 2008.
- [36] **GUPTA, Vinod Kumar, ALI, Imran, SALEH, Tawfik A., et al.** Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *Rsc Advances*, 2012, vol. 2, no 16, p. 6380-6388.
- [37] **ZENDEHDEL, M., KALATEH, Z., et ALIKHANI, H.** Efficiency evaluation of NaY Zeolite and TiO₂/NaY Zéolite in removal of Methylene blue dye from aqueous solutions. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering (IJEHSE)*, 2011, vol. 8, no 3.
- [38] **ERRAIS, Emna.** Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques. *Thèse de doctorat. Strasbourg*, 2011.
- [39] **TAYLOR, James S. et JACOBS, Ed P.** Reverse osmosis and nanofiltration. *Water Treatment Membrane Processes*, 1996, p. 9.1-9.70.
- [40] **CALABRO, V., PANTANO, G., KANG, M., et al.** Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. *Energy and exergy analysis. Desalination*, 1990, vol. 78, no 2, p. 257-277.
- [41] **VAN DER BRUGGEN, Bart, LEJON, Liesbeth, et VANDECASTEELE, Carlo.** Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental science & technology*, 2003, vol. 37, no 17, p. 3733-3738.
- [42] **CUNNINGHAM, Joseph, ALSAYYED, Ghassan, SRIJARANAI, S., et al.** Adsorption of model pollutants onto TiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water. In: *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036: AMER CHEMICAL SOC*, 1992. p. 30-ENVR.

- [43] **LIN, Hong Fei, RAVIKRISHNA, R., et VALSARAJ, K. T.** Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1, 2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst. *Separation and Purification technology*, 2002, vol. 28, no 2, p. 87-102.
- [44] **MENG, Yaobin, HUANG, Xia, WU, Yingxi, et al.** Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities. *Environmental Pollution*, 2002, vol. 117, no 2, p. 307-313.
- [45] **XU, Yiming et LANGFORD, Cooper H.** Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, vol. 133, no 1-2, p. 67-71.
- [46] **SABNIS, Ram Wasudeo.** Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications. John Wiley & Sons, 2010.
- [47] **DAHRI, Muhammad Khairud, KOOH, Muhammad Raziq Rahimi, et LIM, Linda BL.** Adsorption of toxic methyl violet 2B dye from aqueous solution using *Artocarpus heterophyllus* (Jackfruit) seed as an adsorbent. *Am Chem Sci J*, 2016, vol. 15, p. 1-12.
- [48] **MITTAL, Alok, GAJBE, Vibha, et MITTAL, Jyoti.** Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 150, no 2, p. 364-375.
- [49] **PAL, Jolly, DEB, Manas Kanti, DESHMUKH, Dhananjay Kumar, et al.** Microwave-assisted synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic degradation of methyl violet in aqueous solution. *Applied Nanoscience*, 2014, vol. 4, no 1, p. 61-65.
- [50] **OFOMAJA, Augustine E., UKPEBOR, Emmanuel E., et UZOEKWE, Stephen A.** Biosorption of methyl violet onto palm kernel fiber: diffusion studies and multistage process design to minimize biosorbent mass and contact time. *Biomass and bioenergy*, 2011, vol. 35, no 10, p. 4112-4123.
- [51] **ESTEVA, M., RUIZ, A. M., et STOKA, A. M.** Trypanosoma cruzi: methoprene is a potent agent to sterilize blood infected with trypomastigotes. *Experimental parasitology*, 2002, vol. 100, no 4, p. 248-251.
- [52] **CLARK, Matthew (ed.).** Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes. Elsevier, 2011.
- [53] **MITTAL, Alok, MITTAL, Jyoti, MALVIYA, Arti, et al.** Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, vol. 343, no 2, p.463-473.
- [54] **SEDIRA, Nora.** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Thèse de magister, Université Souk Ahras, 2013.
- [55] **Madani Med amine.** Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider – Biskra, 2014.

- [56] **WUITHIER, PIERRE.** Raffinage et Génie Chimie. Deuxième édition Edition TECHNIP. 1972.
- [57] **CHITOUR, C. E.** Chimie des Surfaces; Introduction à la Catalyse. 2ème Edition. OPU ALGER, 1981.
- [58] **HUCHON, Raphaël.** Evaluation de l'activité photo catalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (" médias") -Application à la conception d'un photo réacteur pilote. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I, 2006.
- [59] **Bahlouli, N.,** Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge 2 sur charbons actifs et argiles modifiées. Diplôme Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Algérie, 2013-2014.
- [60] **KENNETH, N. E., GOUNARIS, Vassilios, et HOU, Wain-Sun.** Adsorption technology for air and water pollution control. Lewis, Chelsea, MI, 1992.
- [61] **MONTGOMERY, James M., ENGINEERS, Consulting, et al.** Inc: Water treatment principles and design. New York: Wiley, 1985.
- [62] **CALVET, R., TERCE, M., ARVIEU, J. C., et al.** Bibliographical review. Adsorption of pesticides by soils and their constituents. I. Description of the phenomenon of adsorption. In: Annales Agronomiques. 1980. p. 33-62.
- [63] **KHAN, S. U.** Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5: pesticides in the soil environment. Elsevier, New York. 1980.
- [64] **SENESI, N. et CHEN, Y.** Interactions of toxic organic chemicals with humic substances. In: Toxic Organic Chemicals in Porous Media. Springer, Berlin, Heidelberg, 1989. p. 37-90.
- [65] **ARRIS, S. Chebira.,** Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales. Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine, 2008.
- [66] **DALI, Siham.** Caractérisation D'une Argile "Kaolin" De La Région De ANABA Pour L'adsorption De Phénol. Mémoire d'ingénieur d'état, Université de Ouargla Kasdi Merbah, 2005.
- [67] **BOUGDAH, Nabil.** Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de magister, l'Université de Skikda, 2007, vol. 20.
- [68] **KHENNICHE, L.** Adsorption de composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café. Mémoire de magister, Université a. Mira-Bejaia, 2008.
- [69] **Hamaidi, N.,** Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol dans un réacteur batch par les plans d'expériences. Thèse doctorat, Université a. Mira-Bejaia 2012.
- [70] **TALIDI, Abdallah.** Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. 2006.
- [71] **SALAM, I. I. et BANDOZ, T. J.** Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon. Journal of Colloid and interface science, 2005, vol. 264, p. 37-312.

- [72] **BAGANE, Mohamed et GUIZA, Sami.** Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. In : Annales de Chimie Science des Matériaux. No longer published by Elsevier, 2000.
- [73] **MESKI, Samira.** Comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organiques. Thèse de doctorat. Université Abderrahmane Mira de Béjaia, 2007.
- [74] **OURARI, H, KARIM.S.** Modélisation du procédé d'adsorption du Phénol sur le Charbon actif valorisation d'un déchet solide pour la dépollution des eaux phénolique. Mémoire D'ingénieure d'état en génie chimique, Université a. Mira-Bejaia ,2003.
- [75] **Bourai, Karima et Bouguellid, Naffissa.** Etude de la cinétique, modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du Jaune Bézacryl sur le déchet de semelles de chaussures. Mémoire de master en génie chimique, Université a. Mira-Bejaia, 2014.
- [76] **SEGHIER ABDELKARIM.** Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées. Mémoire de Magister, Université M. Boudiaf-Oran, 2009.
- [77] **KOLLER, Emilian.** Traitement des pollutions industrielles: eau, air, déchets, sols, boues. Paris: Dunod, l'usine nouvelle, 2004.
- [78] **ORTEGA, Deyanira Ricaurte.** Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux: Application au traitement des biogaz. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2009.
- [79] **SUN, Lian-Ming, MEUNIER, Francis, et BARON, Gino.** Adsorption: Procédés et applications. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, 2005, no J2731.
- [80] **ROCHER, Vincent.** Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2008.
- [81] **ABDELLAHI, E. L. Y.** Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: application au traitement des eaux. Thèse doctorat, Université de Limoges. 2010.
- [82] **FIANI, Emmanuel.** Adsorption de polluants gazeux sur des filtres de charbon actif. Modélisation des échanges couples de matière et de chaleur. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2000.
- [83] **BARRER, Richard Maling.** Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Academic Press 1978.
- [84] **MISRA, Chanakya.** Industrial Alumina Chemicals, American Chemical Society Monograph 184. Washington, DC, 1986.
- [85] **ZHU, Shenmin, YANG, Na, et ZHANG, Di.** Poly (N, N-dimethylaminoethyl methacrylate) modification of activated carbon for copper ions removal. Materials Chemistry and Physics, 2009, vol. 113, no 2-3, p. 784-789.

- [86] **PAVAN, Paulo C., CREPALDI, Eduardo L., GOMES, Gilmar de A., et al.** Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, vol. 154, no 3, p. 399-410.
- [87] **SAHEL, M. et FERRANDON-DUSART, O.** Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif: comparaison et simplification de différents modèles. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 1993, vol. 6, no 1, p. 63-80.
- [88] **Sadia FALL.,** Dé fluoruration de l'eau par les os calcinés : détermination des isothermes D'adsorption et calcul des coefficients de transfert volumiques, Mémoire d'Ingénieur de Conception L'ESP, Dakar, 2006.
- [89] **NIGRO Sabrina et SIHALI Louiza.** Elimination des ions Pb²⁺ par adsorption sur des charbons actifs préparés et encapsulés dans un réacteur agité fermé. Mémoire de magister en génie chimique, Université a. Mira-Bejaia ,2007.
- [90] **MANDJINY, S., ZOUBOULIS, A. I., et MATIS, K. A.** Removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite. I. Sorption studies. *Separation Science and Technology*, 1995, vol. 30, no 15, p. 2963-2978.
- [91] **GILES, Charles H., SMITH, David, et HUITSON, Alan.** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 1974, vol. 47, no 3, p. 755-765.
- [92] **CHOUCHANE, Toufik, CHOUCHANE, Saliha, BOUKARAI, Atman, et al.** Elimination du plomb en solution par la sciure de bois. *Revue des énergies renouvelables*, 2011, vol. 14, p. 613-626.
- [93] **KOLLER, E.** Aide-mémoire Génie chimique. 2ème édition DUNOD. Paris.2005.
- [94] **DJOUAB, Amrane.** Préparation et incorporation dans la margarine d'un extrait de dattes des variétés sèches. De magistère, Université M'hamed Bougara –Boumerdes, 2007.
- [95] **AL-FARSI, Mohamed Ali et LEE, Chang Yong.** Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds. *Food Chemistry*, 2008, vol. 108, no 3, p. 977-985.
- [96] **BARREVELD, W. H.** Date palm products. *Agricultural services bulletin no. 101.* FAO,Rome, 1993.
- [97] **LECHEB, Fatma.** Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes: essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin. Thèse de Magister, Université de M'hamed Bougara-Boumerdes, 2010.
- [98] **BANAT, Fawzi, AL-ASHEH, Sameer, et AL-MAKHADMEH, Leema.** Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry*, 2003, vol. 39, no 2, p. 193-202.
- [99] **EL NEMR, Ahmed, KHALED, Azza, ABDELWAHAB, Ola, et al.** Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 152, no 1, p. 263-275.

- [100] **DEMASON, Darleen A., SEXTON, R., GORMAN, M., et al.** Structure and biochemistry of endosperm breakdown in date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seeds. *Protoplasma*, 1985, vol. 126, no 3, p. 159-167.
- [101] **ACOURENE, S. et TAMA, M.** Caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région de Ziban. *Revue recherche agronomique*, 1997, p. 59-66.
- [102] **DENEUVE, Adrien.** Synthèse et caractérisations de supports de catalyseurs nano-macro à base de carbone et carbure de silicium: Application à l'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2010.
- [103] **SLASLI, Mohammed Abdelbassat.** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux. Thèse, Université de Neuchâtel, 2002.
- [104] **GUEYE Mbaye.** Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. *Memoires de Master*, 2009.
- [105] **BOUSSAFSAF Hassina.** Etude du pouvoir sorptionnel d'un kaolin local vis-à-vis de l'élimination des polluants organiques. *Diplome de Magister*, Université de Bejaia, 2014.
- [106] **MORRISON S.R.** "The Solid Liquid Interface", *Electrochemistry at semiconductor and oxidised metal electrodes*. Plenum Press, New York, pp. 49, 1980.
- [107] **PARKS, George A.** The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews*, 1965, vol. 65, no 2, p. 177-198.
- [108] **LOW, K. S., LEE, C. K., et LEE, K. P.** Sorption of copper by dye-treated oil-palm fibres. *Bioresource Technology*, 1993, vol. 44, no 2, p. 109-112.
- [109] **MOUNI, Lotfi, MERABET, Djoudi, BOUZAZA, Abdelkrim, et al.** Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone. *Desalination*, 2011, vol. 276, no 1-3, p. 148-153.
- [110] **AYELE, J., FABRE, B., et MAZET, M.** Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 1993, vol. 6, no 4, p. 381-394.
- [111] **ABDALLAH, Mira, HIJAZI, Akram, HAMIEH, Mostafa, et al.** Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules
Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus.
- [112] **BACHA, Leila, AICHIOU, Lydia, BOUROUINA, Mustapha, et al.** Etude cinétique et thermodynamique de procédé d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation pour une surface de réponse. Thèse de Master, Université Abderrahmane Mira, 2017.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche d'adsorbants, efficaces et moins coûteux pour l'utiliser en tant que dépolluant naturel. Nous nous sommes intéressés à un résidu naturel lignocellulosique en l'occurrence les noyaux de dattes de palmier dattier. Les noyaux de dattes brut et charbon actif obtenus de ces noyaux par calcination sont utilisés comme adsorbant. La variété locale recueillie, qui a fait l'objet de cette étude, est de moyenne qualité, provient de la région de Biskra. L'efficacité des adsorbants préparés est testée en utilisant le colorant violet de gentiane.

La préparation de charbons actifs est faite à partir des noyaux de dattes par une carbonisation et activé chimiquement par l'hydroxyde de sodium. Les différents paramètres influençant l'adsorption (temps de contact, masse de l'adsorbant, température, pH et concentration initiale de la solution) ont été étudiés.

Les données de cinétique d'adsorption ont été modélisées à l'aide des modèles pseudopremier et pseudo-second ordre. Les résultats indiquent que le modèle de second ordre décrit mieux les données cinétiques d'adsorption du colorant. Les données d'équilibre isotherme pour la poudre des noyaux de dattes sont en adéquation au modèle de Langmuir et de Freundlich pour le charbon actif.

Mots clés: Charbon actif, adsorption, noyaux de dattes, violet gentiane.

Abstract

This work was registered under a research of adsorbent, effective and less expensive to use as a natural depolluting agent. We are interested in lignocellulosic natural residue as it happens at date stones of palm tree. The crude date kernels and activated carbon obtained from these cores by calcination are used as adsorbent.

The local variety collected, which was the object of this study, is of average quality, comes from the area of Biskra. The efficacy of prepared adsorbents are tested using the violet gentian dye.

The preparation of activated carbons is made from date kernels by carbonization and activated chimically by sodium hydroxide. The various parameters influencing the adsorption (contact time, mass of the adsorbent, temperature, pH and initial concentration of the solution) were studied. Adsorption kinetics data were modeled using the pseudo-first and pseudo-second-order models.

The results indicate that the second-order model is the best in describing adsorption kinetic data of the dye. The isothermal equilibrium data for the date kernels powder is in adequacy to the Langmuir model and Freundlich model for activated carbon.

Keywords: Activated carbon, Adsorption, date kernels, violet gentian.

ملخص

في إطار البحث عن مميزات فعالة وبأقل تكلفة لاستخدامها كمطهر طبيعي، جري اهتمامنا براسب طبيعي الليجنوسيلولوزي وبتحديد نوى تمر النخيل. يتم استخدام نوى التمر الخام والكربون المنشط المحصل عليه من هذه النوى بواسطة عملية التفحيم كمميزات. النوعية المحلية المستخدمة في إطار هذا البحث محصل عليها من منطقة بسكرة وهي ذات نوعية متوسطة. يتم اختبار فعالية المميزات المعدة باستخدام الملون البنفسجي البلوري، يتم إعداد الكربون المنشط عن طريق تفحيم نوى التمور وتنشيطها كيميائيا بمادة هيدروكسيد الصوديوم. العوامل المختلفة التي تؤثر على الامتزاز (زمن التماس، كتلة الممتز، درجة الحرارة، درجة الحموضة والتركيز الأولي للمحلول) تم دراستها. تم تصميم بيانات حركية الامتزاز باستخدام نماذج مقربة من الدرجة الأولى والثانية.

تشير النتائج إلى أن النموذج المقرب من الدرجة الثانية يمثل أفضل المعطيات الحركية للامتزازات للملون. ان معطيات التوازن لمستويات الحرارة علي تتناغم مع تصميم للنغمير بالنسبة لمسحوق نوى التمور ومع تصميم فرنديش للكربون المنشط

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط، الامتزاز، نوى التمور، البنفسج البلوري