

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES



THESE DE DOCTORAT

Présentée par

M^{ME} BOUDIA RABIA

Spécialité : CHIMIE

Option : MATERIAUX CATALYTIQUES ET ENVIRONNEMENT

Intitulée

***ETUDE COMPARATIVE DE L'ELIMINATION
DE COLORANTS TEXTILES PAR DEUX
ADSORBANTS : NATUREL ET ACTIVE***

Soutenue le 01/04/2021

Devant le jury composé de :

Président : Mr. BENGHALEM Abderrezak, Professeur, UDL Sidi Bel Abbès

Examineurs :

M^{me} DJELLOULI H. Mebarka, Professeur, UDL Sidi Bel Abbès

Mr. HADDAD Boumediène, Professeur, Université, Dr. Moulay Tahar, Saïda

Mr. OUGHILAS Ahmed, MCA, UDL Sidi Bel Abbès

Directrice de thèse : M^{me} MIMANNE Gousseem, Professeur, UDL Sidi Bel Abbès

Année universitaire: 2020/2021

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la santé, la volonté et la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*Une personne qui m'a beaucoup marqué dans ce parcours et que je voudrais remercier chaleureusement Madame **MimanneGousse**m, professeur à l'université DJILLLALI LIABES de Sidi-Bel-Abbès, qui a assuré la direction et le suivi de ce travail tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Merci pour la confiance que vous m'avez attribuée, pour la qualité de votre encadrement, vos conseils, votre rigueur intellectuelle, et de votre compréhension. J'en suis extrêmement reconnaissante de m'avoir permis de réaliser ce doctorat et soyez assurée Madame de mon attachement et de ma profonde gratitude ; je suis certaine que je ne vous oublierai jamais.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à l'égard de Monsieur le professeur **BenghalemAbderrezak** de l'université DJILLLALI LIABES de Sidi-Bel-Abbès, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je vous remercie pour votre modestie, vous m'avez montré la signification morale de notre profession. Je vous assure ma profonde gratitude et ma reconnaissance.*

*Mes vifs remerciement s'adressent également à Madame le professeur **Djellouli Hadja Mebarka** de l'université DJILLLALI LIABES de Sidi-Bel-Abbès pour l'honneur qu'elle me fait de juger ce travail. Je voudrais lui témoigner ici toute ma reconnaissance.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **OughilasAhmed** maitre de conférence A, à l'université DJILLLALI LIABES de Sidi-Bel-Abbès, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail. Je voudrais lui témoigner ici toute ma reconnaissance.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le professeur **Haddad Boumediene** de l'université de Saida de s'être déplacé et d'examiner, discuter et scruter de si près le contenu de ma thèse. Je lui assure ma profonde gratitude et ma reconnaissance.*

*Cette recherche a été effectuée dans le département de Chimie de la Faculté des Sciences Exactes, de l'Université DJILLLALI LIABES de Sidi-Bel-Abbès, au sein du laboratoire de recherche de Matériaux & Catalyse. Je tiens à remercier la directrice du laboratoire Madame le professeur **Taleb Safia** pour l'intérêt qu'elle m'a manifesté au cours de la réalisation de cette thèse.*

*Je remercie Madame le professeur **Laurence Pirault-Roy**, Directrice de l'institut de chimie des milieux et matériaux à l'Université de Poitiers (IC2MP), et Monsieur le professeur **Brahmi Rachid** ainsi que l'ensemble des ingénieurs pour leur accueil et la facilité qui m'ont procuré à effectuer des analyses de caractérisation.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Docteur **Benhabib Karim** Maître de conférences, à l'université de Jules Verne de Picardie pour toute l'aide qu'il m'a apportée.*

*Un remerciement spécial pour les employeurs de l'industrie **Soitex (Ilemcen)**, pour leur accueil et leur aide.*

*Je n'oublie pas toutes les personnes du **laboratoire Matériaux & Catalyse** qui ont contribué de près ou de loin à l'achèvement de ce travail de recherche.*

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes chers parents qui m'ont poussé et motivé dans mes études, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A toi « Ilyes », Je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien continu dont tu as toujours fait preuve. Tu m'as toujours encouragé, incité à faire de mon mieux, ton soutien m'a permis de réaliser le rêve que j'ai tant attendu.

A mon fils, mon petit homme et mon grand amour « Ahmed Jassem ».

A mes beaux parents, en signe de l'affection et du grand amour que je vous porte, les mots sont insuffisants pour ma profonde estime. Que Dieu vous accorde santé et bonheur.

A mes sœurs, « Nesrine » et « Chahinez » je vous dédie ce succès en témoignage de ma profonde affection et mon attachement indéfectible.

A mon frère « Amine », ta bonté et tes encouragements ont été pour moi l'exemple de persévérance. Je trouve en toi le conseil d'un frère et le soutien de l'ami.

A mon beau frère « Abdel Krim », que ce travail soit l'expression de mon estime pour toi ta disponibilité, ta gentillesse témoignent de ta grande générosité.

A mes neveux, les anges de ma vie Malek, Nihel, Islem, Emir.

LISTE DES FIGURES

Partie A : Etude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur le charbon actif

FigureI.1: Réaction type rencontrée lors de l'activation physique[Guedidi and Slama (2016)] .	9
FigureI.2: Structure chimique et poreuse du charbon actif[Zohra(2018)]	11
FigureI.3: Représentation de la structure poreuse de charbon actif[Djamel (2011)]	12
FigureI.4: Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique[Kania (2010)]	13

Chapitre II: Colorants textiles

FigureII.1: Formule chimique de la mauvéine[(Hunguer 2003)]	19
FigureII.2 : Formule chimique de la Fushine[(Hunguer 2003)]	19

Chapitre II: Phénomène d'adsorption

Figure III.1 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbant sur la surface d'un adsorbant (Sedira 2013).....	27
FigureIII.2: Phénomène d'adsorption(Bechki 2019)	28
FigureIII.3: Schéma de l'adsorption physique(Mimanne 2012).....	30
FigureIII.4: La structure d'un charbon actif	34
FigureIII.5: Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant (Bechki 2019).....	34
FigureIII.6: Classification des isothermes selon BrunauerBrunauer 1938) (Chemrak 2018) ..	36
FigureIII.7: Les quatre types d'isothermes (Limousin et al 2009)	38

Partie B Etude expérimentale

Chapitre IV : Préparation et caractérisation des Adsorbants

FigureIV.1(Namane et al. 2005).....	96
FigureIV.2: Protocole expérimentale de la préparation de charbon.....	98
FigureV.1: Courbe de balayage du Bemacid Rouge	99
FigureV.2: Courbe de balayage du Bemacid Bleu	100
FigureV.3: Courbe d'étalonnage du Bemacid Rouge	101
FigureV.4: Courbe d'étalonnage du Bemacid Bleu	101
FigureIV.3: Pourcentage d'adsorption du Bemacid Rouge par différents adsorbants.....	103
FigureIV.4: Pourcentage d'adsorption du Bemacid Bleu par différents adsorbants	103
FigureIV.5: Molécule du Bemacid Rouge	105
FigureIV.6 : Molécule du Bemacid Bleu	105
IV.7 Spectre FTIR de la PND	112
IV.8 Spectre de charbon activé.....	113
FigureIV.9: Spectre FTIR des adsorbants (charbon activé et PND)	114
FigureIV.10: Représentation de l'interaction entre faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon en MEB.....	117
FigureIV.11: Images du MEB des Noyaux de Dattes Naturels	118
FigureIV.12 : Images du MEB du charbon activé	118

FigureIV.13:Images du MEB du charbon activé après adsorption	119
FigureIV.14: Courbe d'adsorption-désorption de l'azote à 77°K sur la PND	123
FigureIV.15: Courbe d'adsorption-Désorption de l'azote à 77°K sue le charbon activé.....	123
FigureIV.16: Détermination des points de charges zéro de Poudre de noyaux de dattes	126
FigureIV.17: Détermination des points de charges zéro de charbon activé.....	127
FigureIV.18: Caractérisation de la PND par DRX.....	128
FigureIV.19: Caractérisation du charbon activé par DRX.....	129
FigureIV.20:Diagramme de diffraction des rayons X de la PND	129
FigureIV.21:Diagramme de diffraction de rayon X de charbon activé.....	130

Chapitre V: Phénomène d'adsorption

FigureV.5:Influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination du Bemacid Rouge	145
FigureV.6:Influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination Du Bemacid Bleu	146
FigureV.7:Influence du pH sur l'élimination de Bemacid Rouge	148
FigureV.8 :Influence du pH sur l'élimination de Bemacid Bleu	148
FigureV.9:Temps de contact Bemacid Rouge /Adsorbants	150
FigureV.10:Temps de contact Bemacid Bleu/Adsorbants	151
FigureV.11:Influence de la concentration initiale du Bemacid Rouge sur l'adsorption par la PND.....	152
FigureV.12:Influence de la concentration initiale de Bemacid Rouge sur l'adsorption par le charbon activé.....	153
FigureV.13:Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de Bemacid Bleu par la PND.....	153
FigureV.14:Influence de la concentration initiale de Bemacid Bleu sur l'adsorption par le..	154
FigureV.15 : Influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption du BemacidRouge par la PND	155
FigureV.16:Influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption de Bemacid Rouge par le charbon activé	156
FigureV.17 : Influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption de Bemacid Bleu par la PND	156
FigureV.18 : Influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption de Bemacid Bleu par le Charbon activé	157
FigureV.19:Influence de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption de Bemacid Rouge par la PND.....	158
FigureV.20:Influence de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption de Bemacid Rouge par le charbon activé	159
FigureV.21:Influence de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption de Bemacid Bleu par la PND.....	160
FigureV.22:Influence de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption de Bemacid Bleu par le charbon activé.....	160
FigureV.23:Influence de la vitesse d'agitation mécanique sur l'adsorption de Bemacid Rouge par la PND.....	161
FigureV.24:Influence de la vitesse d'agitation mécanique sur l'adsorption de Bemacid Rouge par le charbon activé.....	162

FigureV.25:Influence de la vitesse d'agitation mécanique sur l'adsorption de Bemacid Bleu par la PND.....	162
FigureV.26:Influence de la vitesse d'agitation mécanique sur l'adsorption de Bemacid Bleu par le charbon activé.....	163
FigureV.27:Isotherme de Freundlich PND/Bemacid Rouge.....	166
FigureV.28: Isotherme de Freundlich charbon activé/Bemacid Rouge	166
FigureV.29: Isotherme de Freundlich PND/Bemacid Bleu	167
FigureV.30:Isotherme de Freundlich charbon activé/Bemacid Bleu	167
FigureV.31:Isotherme de Langmuir PND/Bemacid Rouge	169
FigureV.32:Isotherme de Langmuir Charbon activé/Bemacid Rouge.....	170
FigureV.33: Isotherme PND/Bemacid Bleu.....	170
FigureV.34:Isotherme de Langmuir charbon activé/Bemacid Bleu.....	171
FigureV.35 : Isotherme de Temkin PND/Bemacid Rouge	173
FigureV.36:Isotherme de Temkin charbon activé/Bemacid Rouge	173
FigureV.37:Isotherme de Temkin PND/Bemacid Bleu	174
FigureV.38:Isotherme de Temkin charbon activé /Bemacid Bleu.....	174
FigureV.39:Isotherme de Dubinin–Radushkevich PND/Bemacid Rouge	176
FigureV.40:Isotherme de Dubinin-Radushkevich charbon activé/Bemacid Rouge	176
FigureV.41:Isotherme Dubinin-Radushkevich PND/Bemacid Bleu	177
FigureV.42:Isotherme de Dubinin-Radushkevich charbon activé/Bemacid Bleu	177
FigureV.43: Isotherme d'Elovich PND/Bemacid Rouge.....	179
FigureV.44:Isotherme d'Elovich charbon activé/Bemacid Rouge	179
FigureV.45:Isothermed'Elovich PND/Bemacid Bleu	180
FigureV.46:Isotherme d'Elovich charbon activé/Bemacid Bleu	180
Figure V.47 :Etape de transfert de masse pour le processus d'adsorption (Mardini 2008)....	185
FigureV.48 : Diffusion externe Bemacid Rouge/PND.....	186
FigureV.49:Diffusion externe Bemacid Rouge/charbon activé	187
FigureV.50:Diffusion externe Bemacid Bleu/PND.....	187
FigureV.51:Diffusion externe Bemacid Bleu/charbon activé	188
FigureV.52:Diffusion intra-particulaire Bemacid Rouge/PND.....	189
FigureV.53:Diffusion intra-particulaire Bemacid Rouge/charbon activé	190
FigureV.54:Diffusion intra-particulaire Bemacid Bleu/PND	190
FigureV.55:Diffusion intra-particulaire Bemacid Bleu/charbon activé	191
FigureV.56 : Pseudo premier ordre Bemacid Rouge/PND	193
FigureV.57 : Pseudo premier ordre Bemacid Rouge/charbon activé.....	194
FigureV.58:Pseudo premier ordre Bemacid Bleu/PND	194
FigureV.59 :Pseudo premier ordre Bemacid Bleu /charbon activé.....	195
FigureV.60 : Pseudo second-ordre de Bemacid Rouge/PND	197
FigureV.61 :Pseudo second-ordre de Bemacid Rouge/charbon activé.....	197
FigureV.62 :Pseudo second-ordre de Bemacid Bleu/PND	198
FigureV.63:Pseudo second-ordre de Bemacid Bleu/charbon activé.....	198
FigureV.64 : Influence de la température selon la loi d'Arrhenius Bemacid Rouge/PND.....	202
FigureV.65 : Influence de la température selon la loi d'Arrhenius Bemacid Rouge/charbon activé	202

FigureV.66 :Influence de la température selon la loi d'Arrhenius Bemacid Bleu/PND	203
FigureV.67 : Influence de la température selon d'Arrhenius Bemacid Bleu/charbon activé .	204
FigureV.68 Détermination des grandeurs thermodynamiques Bemacid Rouge/PND	206
FigureV.69 : Détermination des grandeurs thermodynamiques Bemacid Rouge/Charbon activé	206
FigureV.70 : Détermination des grandeurs thermodynamiques Bemacid Bleu/PND.....	207
FigureV.71 : Détermination des grandeurs thermodynamiques Bemacid Bleu/charbon activé	207

LISTE DES Tableaux

Partie A : Etude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur le charbon actif

Tableau I-1 : Classification de porosité.....	13
---	----

Chapitre II: Colorants textiles

Tableau II-1 : Les principaux groupes chromophores et auxochromes	18
---	----

Tableau II-2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorant	23
---	----

Chapitre II: Phénomène d'adsorption

Tableau III-1 : Critères distincts entre adsorption physique et chimique	29
--	----

Tableau III-2 : Différents modèles d'isotherme.....	39
---	----

Partie B Etude expérimentale

Chapitre IV: Préparation et caractérisation des Adsorbants

Tableau IV-1 : Caractéristiques physico-chimiques de Bemacid Rouge et Bemacid Bleu ...	106
--	-----

Tableau IV-2: Caractérisation de PND et de charbon activé	109
---	-----

Tableau IV-3 : Résultats d'analyses de la PND et charbon activé par la méthode de BET ...	124
---	-----

Chapitre V: Phénomène d'adsorption

Tableau V-1 : Valeurs des paramètres des isothermes d'adsorption du Bemacid Rouge	181
---	-----

Tableau V-2: Valeurs des paramètres des isothermes d'adsorption du Bemacid Bleu	182
---	-----

Tableau V-3 : Valeurs des énergies d'activation à différentes températures.....	208
---	-----

Tableau V-3: Valeurs des énergies d'activation à différentes températures.....	163
--	-----

Liste des Abréviations

A : Absorbance

a : l'aire de l'interface solide/liquide

BB: bemaacid Bleu

B.E.T:théorie de Brunauer, Emmett et Teller

BR : bemaacid Rouge

C₀: concentration initiale

CA : charbon activé

C : constante caractéristique du système gaz-solide

C_e : concentration du colorant textile à l'équilibre d'adsorption (g/l)

C_i: concentration initiale du colorant textile (g/l)

C_t: concentration à l'équilibre du soluté en solution au temps t en (mg/l)

d : distance interréticulaire en hkl, la distance entre deux plans cristallographiques

DRX : diffraction des rayons X

ε : potentiel de Polanyi (kJ.mol⁻¹)

E_a: énergie d'activation de l'adsorption (J.mol⁻¹)

E₁:chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

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

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

g:gramme

ΔG : énergie d'activation de Gibbs * (kJ.mol⁻¹)

h_p: constante de Planck (=6,6261.10⁻³⁴ J.s⁻¹)

K_F : constante qui est relative à la capacité d'adsorption en $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (l/mg)

K_T : constante de Temkin (L/mg).

K_D : constante ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$)

k_{id} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire

k₂ : constante du pseudo-deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$)

k₀ : constante de vitesse d'adsorption ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$)

k_B : constante de Boltzman ($=1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

ΔH* : enthalpie (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

λ : longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

M : masse de l'échantillon utilisée (g).

m₀: poids des noyaux de datte sec (g)

m₁: poids de l'échantillon initial utilisé (g)

m₂: poids du creuset contenant un échantillon séché (g)

m₃ : masse initiale du CA utilisée en (g).

m₄ : masse du creuset rempli après séchage en (g).

m₅ : masse du creuset rempli avant séchage en (g).

MEB: microscopie Electronique à Balayage

N: nombre d'Avogadro ($6,025 \cdot 10^{23}$)

N: normalité de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

n : ordre de réflexion (nombre entier)

n : constante (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption

I.N: indice d'iode ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

V : volume de solution (en L)

V_{ads}: volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression *p*

p° : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience

PND : poudre de noyaux de dattes

PH_{pzc}: point de charge zéro

v_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant.

V_M: volume molaire (22,4 J.mol⁻¹ pour les gaz parfaits)

q_m: capacité maximum d'adsorption

q_{mDR} : capacité maximum d'adsorption dans les micropores

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (J/mol)

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

ΔS* : entropie (en J.K.mol⁻¹) ;

T : température absolue en (°K) ou en (°C)

t: le temps en (min)

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	1
Partie A : Partie théorique	4
I. Chapitre I : Généralité sur le Charbon Actif	5
Introduction	6
I.1 Principales voies de fabrication	8
I.1.1 Pyrolyse	8
I.1.2 Activation	9
I.1.3 Traitements supplémentaires	10
I.2 Propriétés physico-chimiques du charbon actif	11
I.2.1 Structure	11
I.2.2 Texture	12
I.2.3 Fonctions de surface	13
II. Chapitre II : Colorants textiles	15
Introduction	16
II.1 Généralité sur les colorants	17
II.2 Colorants synthétiques	18
II.3 Colorants textiles	19
II.4 Classification des colorants	20
II.4.1 Classification chimique	20
II.4.2 Classification tinctoriale	21
II.5 Nécessité de traiter les effluents textiles	23
II.6 Problèmes liés à la présence des colorants dans les eaux résiduaires textiles	23
II.7 Procédés de traitement des colorants	24
III. Chapitre III : Phénomène d'adsorption	25
Introduction	26
III.1 Phénomène d'adsorption	27

III.1.1	Adsorption physique	28
III.1.2	Adsorption chimique	28
III.2	Diffusion	30
III.3	Paramètres influant sur l'adsorption	31
III.4	Autres facteurs	32
III.5	Mécanisme de l'adsorption	33
III.6	Isothermes d'adsorption	35
III.7	Classification des isothermes.....	36
	Références.....	41
	Partie B: Partie expérimentale.....	93
IV.	Chapitre IV : Préparation et caractérisation des Adsorbants.....	94
	Introduction.....	95
IV.1	Noyaux de dattes	95
IV.2	Préparation des différents adsorbants	96
IV.3	Choix du meilleur adsorbant.....	102
IV.4	Mode d'obtention du meilleur adsorbant.....	97
IV.5	Caractéristiques de l'adsorbat.....	104
IV.6	Caractérisation des adsorbants.....	106
IV.6.1	Rendement de synthèse des adsorbants.....	106
IV.6.2	Degré d'activation	107
IV.6.3	Taux de cendre	107
IV.6.4	Taux d'humidité	108
IV.6.5	Indice d'iode.....	108
IV.6.6	Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier ..	110
IV.6.7	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	115
IV.6.8	Mesures texturales (BET).....	119
IV.6.9	pH du point de charge zéro.....	125

IV.6.10	Diffraction des rayons X	127
	Références.....	131
V.	Chapitre V : Phénomène d'adsorption.....	142
	Introduction.....	143
V.1	Balayage et étalonnage des colorants	98
V.2	Protocole Expérimental	144
V.3	Paramètres influençant le processus d'adsorption.....	144
V.3.1	Influence de la masse du matériau adsorbant.....	144
V.3.2	Influence du pH du milieu réactionnel.....	147
V.3.3	Influence du Temps de Contact Adsorbant-Adsorbat	149
V.3.4	Influence de la Concentration Initiale de l'Adsorbat	152
V.3.5	Influence de la température :.....	155
V.3.6	Influence de la vitesse et le mode d'agitation sur l'adsorption.....	157
V.4	Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté.....	164
V.4.1	Modèle de FREUNDLICH.....	164
V.4.2	Modèle de Langmuir	168
V.4.3	Modèle de TEMKIN	171
V.4.4	Modèle de DUBININ-RADUSHKEVICH	175
V.4.5	Modèle d'Elovich.....	178
	Conclusion	183
V.5	Cinétique d'Adsorption	184
V.5.1	Diffusion externe.....	185
V.5.2	Diffusion intra-particulaire.....	188
V.5.3	Etape de réaction de surface.....	192
V.6	Etude thermodynamique.....	201
V.6.1	Paramètres d'activation.....	201
	Références.....	210

Conclusion Générale..... 174

Introduction générale

Les rejets de l'industrie textiles dans la nature sans aucun traitement préalable constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, végétale et animale et affecte beaucoup de cycles biologiques .C'est un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité qui rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption ainsi que le charbon actif(Boukary 2019).

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

Ce présent travail porte sur la caractérisation et l'étude de l'efficacité adsorbante d'un charbon activé issu de noyaux de dattes de la variété «Deglet-Noor» de la région de Biskra - Algérie- .

La présente étude porte sur la détermination des propriétés prometteuses du noyaux de dattes (naturels et activé)sur l'élimination de deux colorants textiles « Bemacid Rouge et Bemacid Bleu », en solution aqueuse.

Cette recherche a été entamée par une partie bibliographique qui a été divisée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les différents types de charbons actifs et leurs utilisations dans le domaine de la dépollution des eaux. Les

Introduction générale

caractéristiques des charbons sont aussi développées ainsi que leurs comportements vis-à-vis des différents polluants.

Le deuxième chapitre présente une étude très développée sur les différents types de colorants utilisés dans le domaine de l'industrie textile. Les formules générales et développées sont établies afin de déterminer la nature de chaque colorant, son appartenance et ses degrés d'acidité.

Le troisième chapitre donne une idée assez détaillée sur le phénomène d'adsorption. Une étude bibliographique est faite pour expliquer l'adsorption de différents polluants sur des matériaux poreux.

La partie expérimentale qui est divisée en deux chapitres :

Le quatrième chapitre est dédié à la préparation et caractérisations des matériaux adsorbants tels que les noyaux de dattes naturels et activés ainsi que les colorants textiles adsorbés le Bemacid Rouge et bleu .Les matériaux adsorbants ont été caractérisés par plusieurs méthodes telles que : Le rendement de synthèse des charbons actifs, Le Degré d'activation , Taux de cendre, Taux d'humidité, Indice d'iode, $pH_{Zéro}$, Mesure de la surface spécifique BET, Études par spectroscopie infrarouge (FTIR), Études par spectroscopie infrarouge (FTIR), mesure de la surface spécifique BET ,Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Diffraction des rayons X (DRX).

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude du phénomène d'adsorption des colorants textiles le Bemacid rouge et le Bemacid bleu par les noyaux de dattes naturels et activés.

En premier lieu les paramètres influant le processus d'adsorption des colorants textiles sur les matériaux adsorbants tels que : la masse d'adsorbant; le temps de contact adsorbat-adsorbant; le pH, la concentration initiale, la température du milieu réactionnel ,la vitesse et le mode d'agitation ont été optimisés.

En second lieu l'étude des isothermes d'adsorption a été faite, différents modèles ont été étudiés tels que Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin et Elovich. Cette étude permet d'expliquer le mieux le phénomène d'adsorption existant entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les modèles des cinétiques d'adsorption ont été étudiés en testant le pseudo premier et second ordre, les diffusions intra et inter particulaire ainsi que la cinétique

Introduction générale

d'Elovich. Les grandeurs thermodynamiques ont été calculées afin de savoir si la température a une influence sur le processus d'adsorption des deux colorants par les deux matériaux adsorbants.

La thèse de doctorat est finalisée par une conclusion générale où les résultats expérimentaux les plus importants ont été donnés.



Partie A : Partie théorique



I. *Chapitre I : Généralités sur le Charbon Actif*



Introduction

Historiquement parlant ,le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé(Guedidi and Slama 2016) .L'adsorption sur ce matériau poreux a été décrite pour la première fois en 1550 avant J.C. sur papyrus égyptien puis plus tard par Hippocrate, principalement à des fins médicales.

Mais ce n'est que plus tard que l'on voit apparaître les précurseurs des matériaux carbonés adsorbants. Ainsi, au 18ème siècle, ces derniers obtenus à partir de bois et d'os sont utilisés pour purifier des liquides par filtration ou sédimentation(Mimanne 2012).

Au début du 19ème siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre.

Les méthodes de fabrication s'améliorent au début du 20ème siècle et certains procédés sont mis au point pour augmenter les performances de ces matériaux. Cette révolution ayant comme point de départ les travaux d'Ostrejko(Ostrejko-Von 1900), qui a découvert les deux méthodes de base de la production de charbon actif à savoir l'activation chimique ainsi que l'activation physique. En Europe les premiers produits commerciaux ont été fabriqués en 1909 à partir de bois sous le nom d'Eponite et en 1911 à partir de tourbe pour le Norit. Aux Etats-Unis, Westvaco Corp. ont utilisé en 1913 un sous-produit du processus de fabrication du papier pour obtenir un charbon actif sous le nom de Filtcharb(Colin A 2005).

De nos jours, les innovations dans la fabrication et l'utilisation du charbon actif sont conduites par la nécessité de réutiliser des ressources naturelles et d'empêcher la pollution environnementale. Ainsi, 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(Kania 2010).

Le charbon actif (CA) également appelé « charbon activé » est un matériau carboné qui peut se présenter sous forme granulaire ou pulvérulente. Sa structure est formée de feuillets de



carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. L'espace libre entre ces feuillets est à l'origine d'une porosité importante (Kania 2010).

Ces feuillets sont plus ou moins organisés sous forme d'empilements de quelques dizaines (ou moins) de feuillets en une structure de type papier froissé, traversée de pores allant de quelques Angströms à quelques dizaines de nanomètres (Guedidi and Slama 2016).

L'espace entre ces feuillets constitue la microporosité du charbon. L'aspect aléatoire de la distribution de taille de pores peut rendre la sélectivité du matériau très faible. Néanmoins, bien que le carbone soit l'élément majoritaire du CA, il peut également contenir des quantités variables d'oxygène et d'hydrogène mais également des traces d'hétéroatomes (chlore, phosphore, soufre) (Kania 2010).

La structure poreuse permet aux particules de charbon actif de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur.



I.1 Principales voies de fabrication

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbones poreux produits à partir de matières premières végétales de différentes sources (Goyal 2005; Bonilla)(Petriciolet. 2012)comme les bois(Yıldız. 2015), (Azizah Shaaban, Sian-Meng Se, Imran Mohd Ibrahim 2015), les noix de coco (Umar Isah, Giwa and al 2015), marc de café (Abdelbaki 2010),les tiges de coton(Mustafa Özdemir, and al 2011), les déchets de thé (Ali Gundogdu, Celal Duran, H Basri Senturk, Mustafa Soylak, Mustafa Imamoglu 2013), les noyaux d'abricot (Djilani et al. 2015), les noyaux d'olives (Hazzaa and Hussein 2015),déchets d'ananas (Nabil et al. 2015) , les biomasses (Jain, Balasubramanian, and Srinivasan 2015), les déchets solides des usines de production les jus des fruits (Akmil-bas and Köseog 2015), et spécialement les noyaux de dattes (Hazourli et al. 2007)(Hazzaa and Hussein 2015)(Ahmed 2016b)(Daoud et al. 2017)(Bechki 2019)(Boudia et al. 2019).

La fabrication de ce matériau poreux se réalise soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique.

Le principe de cette fabrication réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone. La carbonisation (ou pyrolyse) transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte(Stéphane Madrau 1999).

I.1.1 Pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (généralement entre 400 et 900°C) sous un courant continu de gaz inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (les carbonisats) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation (Guedidi and Slama 2016).



I.1.2 Activation

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit fortement poreux. Les procédés divers de préparation des charbons actifs se rattachent à l'un des deux modes d'activation dénommés activation physique et activation chimique.

L'activation physique (**Figure I.1**) suit deux phases. La première phase, dite de carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées (400 à 500 °C). Elle a pour but l'élimination de composés organiques et la formation d'un carbonisat ou les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores (Goyal 2005). Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz. Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m².g⁻¹), alors que le carbonisat original ne possède qu'une porosité rudimentaire à cause des goudrons et autres matières carbonées désorganisées qui obstruent ces pores n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m².g⁻¹).

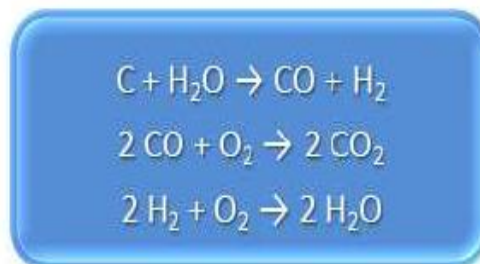


Figure I.1: Réaction type rencontrée lors de l'activation physique [Guedidi and Slama (2016)]

Dans l'activation chimique, les matières carbonées brutes telles que sciures de bois, tourbe, mélasse, déchets végétaux, sont mélangées avec des produits chimiques tel que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium, etc. Après carbonisation (400 à 500°C), le carbone est séparé de la substance inorganique activante en dissolvant cette dernière par un lavage



approprié. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les agents activants les plus couramment utilisés (Guedidi and Slama 2016).

Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc....), conduisant ainsi à un meilleur rendement (Rodriguez-Reinoso, et al 1996).

I.1.3 Traitements supplémentaires

Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (Types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption (Ararem 2010), ou une troisième phase s'impose et qui consiste à modifier la surface du charbon via des réactions acido-basiques (Qu et al. 2019). Il s'agit le plus souvent de créer des sites acides ou basiques supplémentaires pour favoriser des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène avec l'adsorbat (Venkataraman, et al 1901).

Néanmoins, la fonctionnalisation de surface peut aussi être réalisée avant le processus de carbonisation par modification chimique de la matière première.

En effet, Burg et coll ont déjà montré que des traitements à l'urée [Burg et al (2002)] ou des processus de déminéralisation puis d'ammonoxidation [Starck et al (2006)] (oxydation par l'air en présence d'ammoniac) de lignites entraînaient un enrichissement du charbon actif final en fonctions basiques azotées. Ces auteurs ont montré que ces modifications de surface induisaient des changements des propriétés d'adsorption des charbons actifs. Ce comportement a été attribué, par exemple, à une augmentation de la basicité de surface qui a induit une meilleure affinité pour les composés faiblement acides comme le dichlorométhane.

En conclusion, dans certains cas les charbons actifs bénéficient d'une dernière étape de préparation appelée la mise en forme. Celle-ci consiste à agglomérer les charbons actifs pour obtenir des grains de dimensions contrôlées (par exemple de l'ordre du millimètre) et de résistance mécanique suffisante. Ces grains peuvent être cylindriques (obtenus par extrusion) ou sphériques (obtenus par granulation) (Kania 2010).



I.2 Propriétés physico-chimiques du charbon actif

De par ses origines variées et ses procédés de fabrication, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes.

I.2.1 Structure

La structure atomique des charbons actifs est depuis longtemps le sujet d'intenses recherches (Harris, Z. Liu 2008)(Harris 2005)(Harris, 2000). Ce n'est que récemment que cette structure a été imagée (figure 2). En effet, des analyses par microscopie électronique à haute résolution ont permis pour la première fois d'obtenir des images de la structure atomique d'un charbon actif commercial(Harris, Z. Liu 2008). Ces analyses ont montré sans équivoque l'organisation des cycles carbonés. Ainsi, la structure des charbons actifs peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des polycycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux comparable à du papier chiffonné.

Une telle structure explique les surfaces importantes développées par les charbons actifs(FigureI.2) et (FigureI.3). De plus, Suenaga et coll.(Harris, Z. Liu 2008) expliquent dans leurs travaux qu'une structure contenant des anneaux pentagonaux est naturellement poreuse, due à la courbure des couches de carbone. Elle est également plus résistante, comparée au graphite, de part l'absence des couches parallèles de graphène et la présence d'anneaux pentagonaux extrêmement stables.



FigureI.2:Structure chimique et poreuse du charbon actif[Zohra(2018)]



I.2.2 Texture

La texture d'un solide est définie par la structure poreuse et la surface spécifique(Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio 1998) :

a) Porosité : Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories(chaouch 2014), on détermine le type de pores par rapport à la classification en taille établie par Dubinin(Dubinin.M.M 1966)comme l'indique la (Figure I.3) et (Figure I.4).

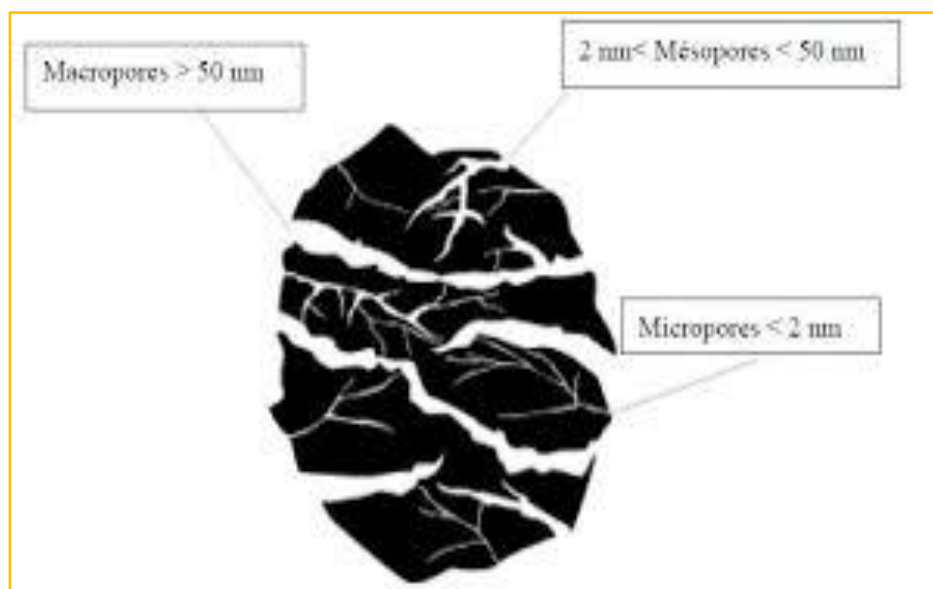


Figure I.3: Représentation de la structure poreuse de charbon actif [Djamel (2011)]

b) Surface spécifique (aire massique) : Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, généralement exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 1500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. On cite essentiellement les micro- et méso- pores qui créent de la surface. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (Brunauer 1938), dite méthode BET à partir des mesures effectuées par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ou de dioxyde de carbone (Mimanne 2012).



Tableau I-1 : Classification de porosité [Chaouch (2014)]

Type de pores	Surface spécifique	Rayon (nm)	Volume massique (ml/g)
Micropores	600 – 1500	< 2	0.2 – 0.6
Mésopores	20 – 70	2 – 50	0.02 – 0.1
Macropores	0.5 – 2	> 5	0.2 – 0.8

Cette structure poreuse est à l'origine de la grande surface développée par les charbons actifs et ces paramètres texturaux peuvent être déterminés à partir des isothermes d'adsorption physique d'un gaz inerte sur ce solide (Mimanne 2012).

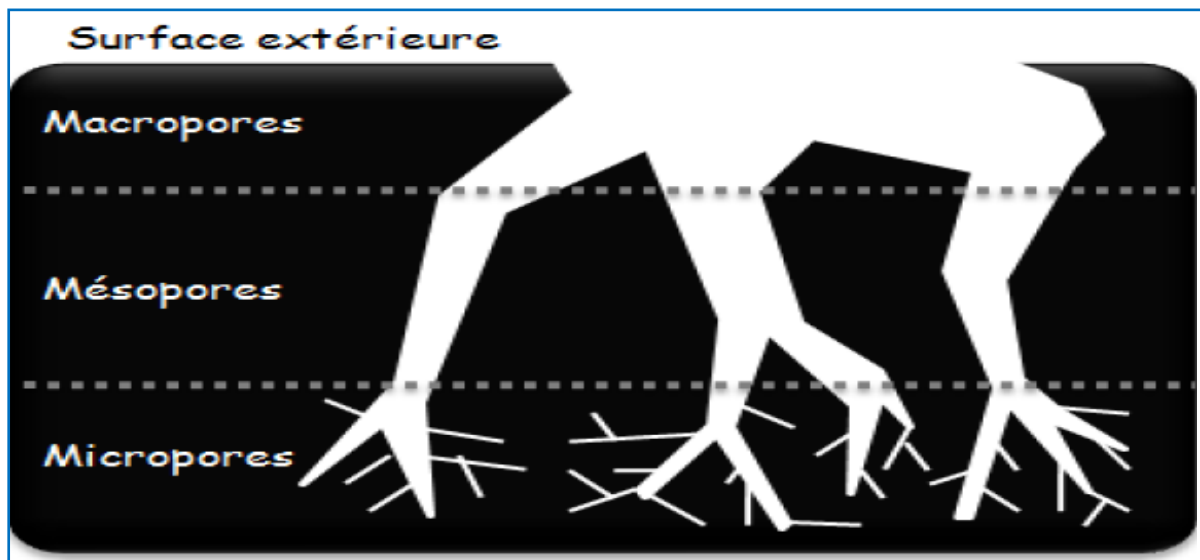


Figure I.4: Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique [Kania (2010)]

I.2.3 Fonctions de surface

La surface très développée fait des charbons actifs des matériaux aux propriétés physiques très intéressantes. Néanmoins, bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, il peut également contenir des quantités variables d'oxygène et d'hydrogène disant les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du



caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques.

Mais également en quantités résiduelles des atomes de chlore, de phosphore, de soufre...etc

Les propriétés de surface du charbon peuvent être caractérisées et parfois même quantifiées par différentes analyses : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, désorption programmée en température, zétamétrie, méthode de Boehm ou analyses de photoélectrons induits par rayon X (XPS)[(Mimanne 2012); (Benarima Abd El Hakim 2017)].



II. *Chapitre II : Colorants textiles*



Introduction

L'art de la teinture et la connaissance des colorants remonte aux périodes les plus reculées de la préhistoire d'après les découvertes archéologiques (Larbi Fatma 2008) tels que les peintures rupestres, les hiéroglyphes égyptiens, les enluminures et étoffes du Moyenâge, attestent aussi l'importance de la couleur dans toutes les époques de l'histoire (Abdelbaki 2010).

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés bien spécifiques indépendantes l'une de l'autre.

- ❖ La couleur
- ❖ l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19ème siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général.



II.1 Généralité sur les colorants

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration [(Mioque, M., Combert Farnoux, C. 1990; Guillemonat, A., Traynard 1970)]. L'action qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : peinture, teinture, impression, enduction, ou bien une coloration dans la masse. La fixation du colorant se fait par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat (Guillemonat, A., Traynard 1970).

Les substrats dont on modifie la couleur sont des plus variés : papier, cuirs, textiles naturels et synthétiques, fourrures, matières plastiques, caoutchoucs, aliments, cires, cosmétiques, ...etc(Larbi Fatma 2008).

Une teinture consiste à faire absorber, diffuser des colorants dans les fibres textiles, puis ensuite à les fixer à l'intérieur de celles-ci(Lemlikchi 2012).

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes(Zawlotzki 2004). Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est considérée plus intense(Lemlikchi 2012).

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont cités dans **Tableau II-1**. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule(Picard et al 2000).



Tableau II-1 : Les principaux groupes chromophores et auxochromes [(Picard et al 2000)]

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

II.2 Colorants synthétiques

L'année 1856, pendant la première période les colorants utilisés étaient uniquement des colorants naturels empruntés aux trois règnes : végétal, animal et minéral. Dans la même période la découverte de la Mauvéine (**figure II-1**), par William Henry Perkin. Une année après, la découverte de la Fuchsine (**figure II-2**) en 1859. Dès lors les synthèses se succédèrent rapidement [(Iqbal 2003) ; (Hunguer 2003)].

Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphthalène, etc.). Actuellement, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant, vu que les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application (Donze 1988).

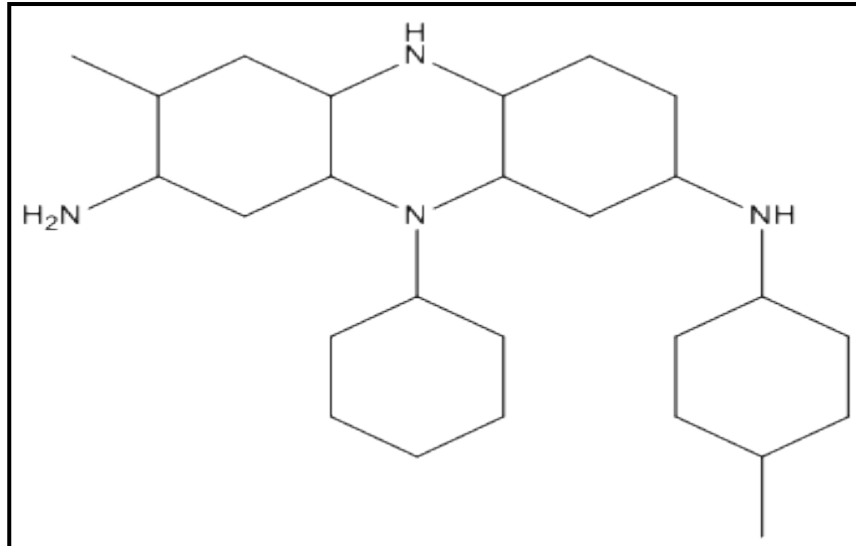


Figure II.1: Formule chimique de la mauvéine [(Hunguer 2003)]

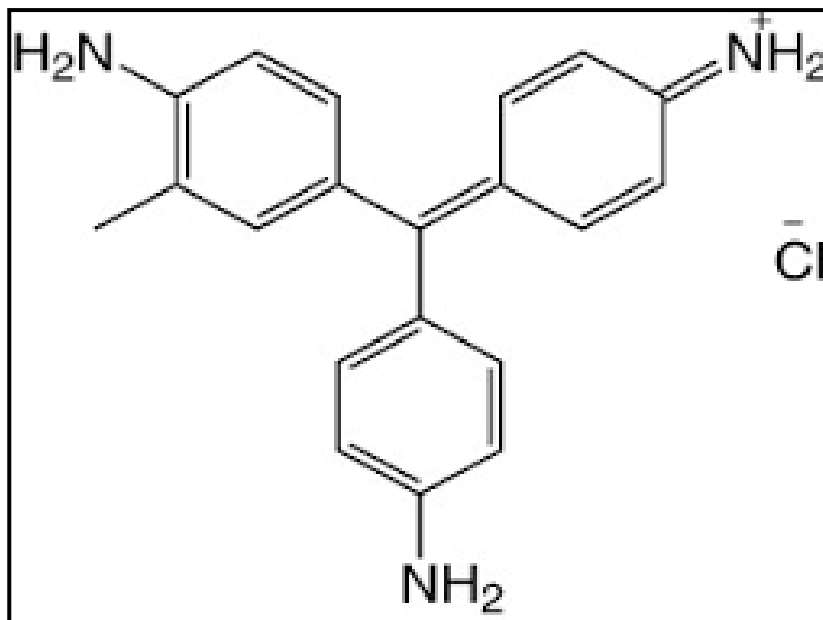


Figure II.2 : Formule chimique de la Fushine [(Hunguer 2003)]

II.3 Colorants textiles

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus anciens ou on employait uniquement des colorants naturels. Depuis le siècle dernier, ces derniers ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse, qui ont fourni d'excellents résultats dans la teinture des textiles naturels. L'apparition des textiles chimiques a posé de sérieux



problèmes aux teinturiers, qui n'ont pu être résolus qu'à la suite de la création de nouveaux produits mieux adaptés à la teinture de cette classe de matières textiles, (Alinker, R., Clarke 1980).

II.4 Classification des colorants

Depuis la découverte de la « mauvéine » par Perkin en 1856 et de la « fuchsine » par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés. On en dénombre aujourd'hui plus de 10000 en production industrielle ou on devait vraiment avoir un système de classification (Lemlikchi 2012).

Certains auteurs regroupent ces derniers d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (SISLEy 1896) d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) (Venkataraman, K. Derek Barton 1901)

Les noms commerciaux rappellent généralement son nom générique de « color index » (C.I.). Celui-ci constitue l'index des couleurs (en anglais color index noté C.I.). Dans ce système, chaque colorant est classé selon qui décrit ses caractéristiques essentielles telles que : formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur, à différents agents chimiques ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisations (R.K. Sani 1999). Chaque colorant dans le color index, porte un numéro de référence (Lemlikchi 2012).

Il existe ; en effet, différents types de colorants : qui peuvent être classés : en fonction de leur utilisation (colorant réactif, dispersé, mordant ... etc.) ; de leur appartenance à un groupe chimique (azoïque, anthraquinonique.....) ou de leur propriété (nuance des couleurs).

II.4.1 Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore :

- **Les colorants azoïques** sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupe fonctionnel azo ($-N = N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui



reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatique ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo(-N = N-)(Mansour et al. 2012).

- **Les colorants anthraquinoniques** sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.
- **Les colorants indigoïdes** tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.
- **Les colorants xanthènes**, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.
- **Les phtalocyanines** ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont
- **Les colorants nitrés et nitrosés** forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe Nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.)(Mansour et al. 2012).

II.4.2 Classification tinctoriale

Même si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Puisqu'il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est de différents types : ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente.

On distingue les différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxchromes(Mansour et al. 2012).



- **Les colorants acides ou anioniques** : Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.
- **Les colorants basiques ou cationiques** : Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.
- **Les colorants de cuve** : Sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.
- **Les colorants directs** : Contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.
- **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 (Ararem 2010).
- **Colorants réactifs** : Contiennent des groupes chromophores, leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres (Guivarch 2004).
- **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.



II.5 Nécessité de traiter les effluents textiles

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t/an et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 % (Mansour et al. 2012).

Par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues (**Tableau II-2**). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adéquate (A.H. Essadki, 2007).

Tableau II-2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorant (C. Ansleme 1996)

Classe de colorant	Fibres utilisées	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Laine, nylon	80 – 93	7 – 20
Basique	Acrylique	97 – 98	2 – 3
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Directe	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	80 – 92	8 – 20
Réactif	Cellulose	50 – 80	20 – 50
Dispersé	Cellulose	60 – 70	30 – 40

II.6 Problèmes liés à la présence des colorants dans les eaux résiduaires textiles

La toxicité des colorants n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, a été liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Guivarch 2004). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (IARC 1982) (Combes, R.D., Haveland-Smith 1998)



Les rejets colorés, non traités ou partiellement traités dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et leur capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et affectant la chaîne alimentaire (Robinson, T., Chandran, B. 2003).

II.7 Procédés de traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes des colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée ((Zawlotzki 2004) .Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou retraitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types (Ararem 2010):

- ❖ Physique
 - Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)
 - Adsorption (sur charbon actif),
 - Osmose inverse, filtration,
 - Incinération.
- ❖ Chimique
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂),
 - Réduction (Na₂S₂O₄),
 - Méthode complexométrique,
 - Résine échangeuse d'ions.
- ❖ Biologique
 - Traitement aérobie,
 - Traitement anaérobie.



III. *Chapitre III : Phénomène d'adsorption*



Introduction

L'adsorption a été utilisée dès l'Antiquité où les propriétés adsorbantes du charbon ou d'argile étaient déjà connues, mais le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 afin de pouvoir différencier entre condensation et l'adsorption des gaz à la surface d'un solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc Bain, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption est un processus physico-chimique de transfert de matière dans lequel une ou plusieurs composantes d'un fluide désignée(s) par adsorbat(s) se fixent sur la surface d'un solide nommé adsorbant d'une manière plus ou moins réversible par des interactions physiques et/ou chimiques. Selon qu'il s'agit d'un liquide ou d'un gaz en contact avec l'adsorbant on distingue : l'adsorption solide-liquide (cas de notre étude) et l'adsorption solide-gaz (Bechki 2019).

Il faut aussi savoir que ce phénomène est exothermique (dégage de la chaleur) qui est dû à l'existence de forces d'interaction entre les deux composés et à une orientation des molécules en surface.



III.1 Phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide appelé adsorbant. Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation. Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes.

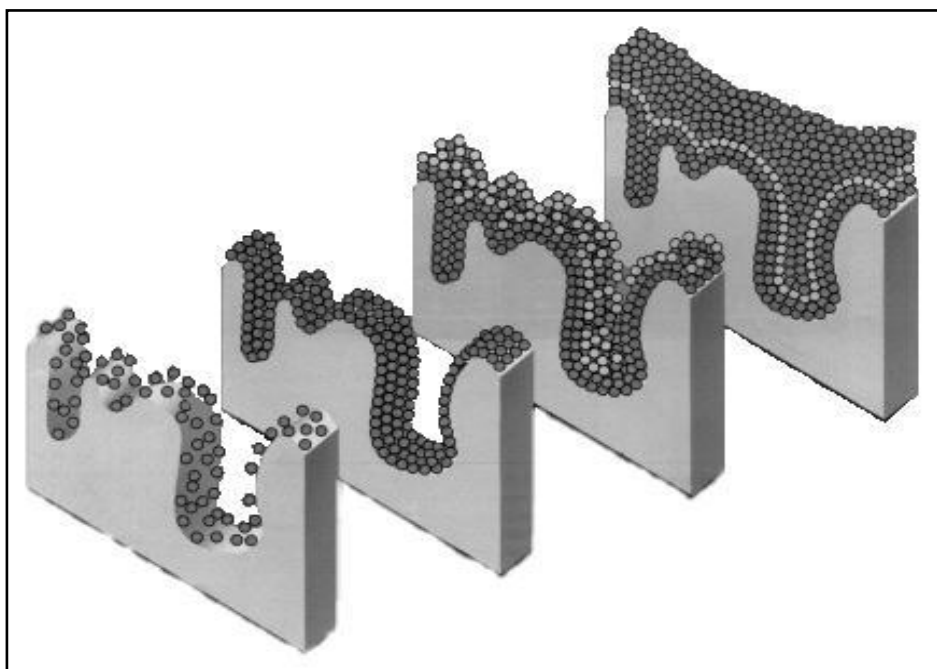


Figure III.1 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbat sur la surface d'un adsorbant (Sedira 2013)

On appelle adsorption, la rétention de molécules de gaz sur une surface solide (à différencier de l'absorption : rétention d'un gaz dans un liquide). Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van Der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être « facilement » rompues. La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (Bechki 2019).

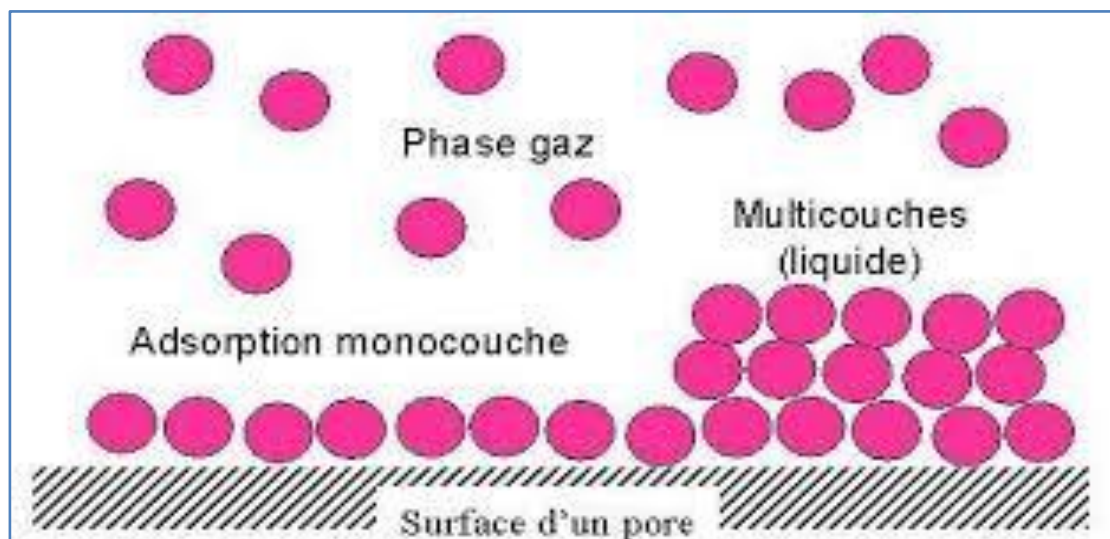


Figure III.2: Phénomène d'adsorption (Bechki 2019)

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

III.1.1 Adsorption physique

Parlant de l'adsorption physique (la physisorption), qui est : une fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals (liaison de type électrostatique), avec des énergies d'interactions entre 5 et 40 kJ/mol.

Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). La physisorption (Crowell 1997) résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines.

III.1.2 Adsorption chimique

Dans le deuxième cas, l'adsorption chimique (la chimisorption), le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbât et la



surface d'adsorbant. L'énergie d'interaction mise en jeu est élevée (de 40 kJ/mole à 400 kJ/mole). Les adsorbants « chimiques » peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales (Bechki 2019).

Tableau III-1 : Critères distincts entre adsorption physique et chimique

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

L'adsorption est un processus dynamique dans lequel les molécules adsorbables sont transférées du fluide à la surface du solide pendant que d'autres molécules sont relâchées dans le fluide. Quand les vitesses des deux processus « transfert fluide vers solide » et « transfert solide vers fluide » deviennent égales, un équilibre d'adsorption est obtenu. L'équilibre d'adsorption est la courbe reliant la concentration à l'équilibre d'un adsorbant sur un adsorbant en fonction de la concentration dans le fluide de l'espèce adsorbable et de la température. Cette courbe dépend uniquement de la nature du fluide, de celle de l'adsorbant et des conditions de température et de pression.

Expérimentalement, l'équilibre d'adsorption peut être représenté par trois types de courbe :



Les isostères $T = f(p)_{Na}$,

Les isobares $Na = f(T)_p$ et

Les isothermes $Na = f(p)_T$ ou $Na = f(p/p_s)_T$

avec T la température, p la pression, p_s la pression de vapeur saturante et Na la quantité adsorbée (Mimanne 2012).

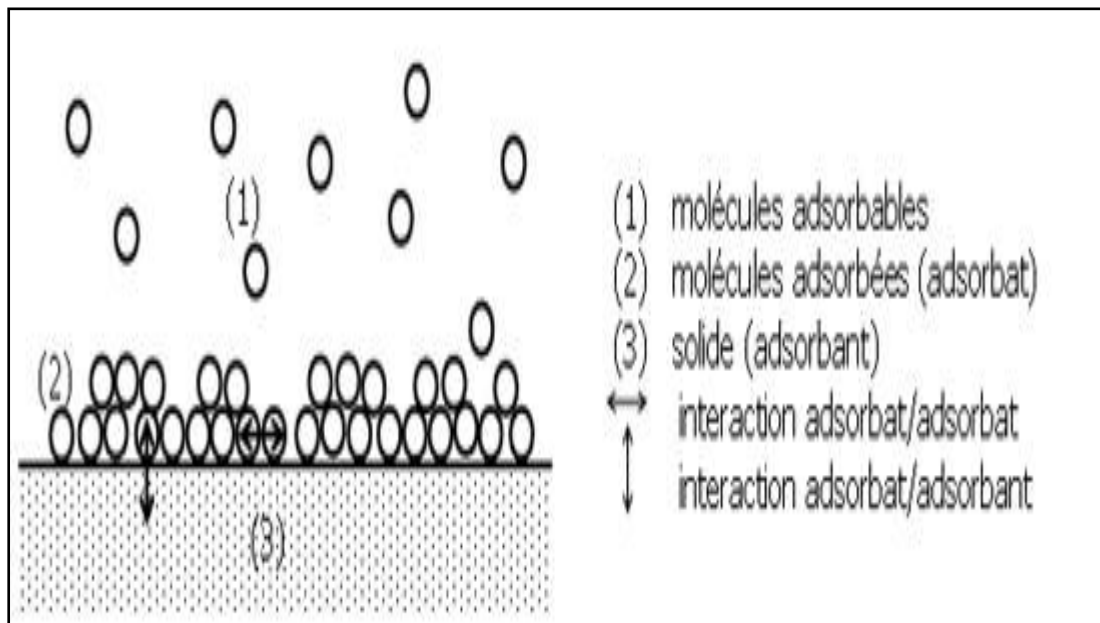


Figure III.3: Schéma de l'adsorption physique (Mimanne 2012)

III.2 Diffusion

L'étude de la diffusion des molécules adsorbées à travers un adsorbant est importante car elle joue un rôle fondamental en catalyse et pour la séparation par adsorption sélective. La maîtrise des cinétiques d'adsorption est primordiale avec l'utilisation de cycles industriels d'adsorption-désorption de plus en plus rapides. Le transfert de matière du fluide adsorbable vers les pores de l'adsorbant met en jeu un processus diffusif car il n'y a généralement pas de flux convectif dans les pores du matériau. Le transport d'un fluide sur un lit d'adsorbant se déroule en quatre étapes selon la taille des pores :

- Transfert de masse externe (résistance de surface) : les molécules doivent traverser les interstices du lit d'adsorbant (espace laissé libre par les particules) pour s'approcher de la surface des cristallites,



- transferts de masse internes macroporeux, diffusion intercrystalline : les molécules se propagent de la surface de l'adsorbant vers le centre à travers les macropores et les espaces formés entre les microparticules,
- transferts de masse internes microporeux, diffusion intracrystalline : les molécules sont transportées au sein du matériau, c'est-à-dire dans ses micropores, par un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre sites d'adsorption),
- cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie (Mimanne 2012).

III.3 Paramètres influant sur l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont (Benarima Abd El Hakim 2017).

- **La surface spécifique**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant une surface par unité de masse, elle est exprimée en (m^2/g) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées (Tazerouti 2012).

- **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé (Boulkrah 2008).



La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption (Boulkrah 2008).

- **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (Errais 2011)

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat (Sedira 2013).

IV.1. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution

- **pH**

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption (Aziri 2012), (Yahiaoui 2012).

- **Température**

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid (Hillel 2009).

III.4 Autres facteurs

- **Durée du contact**

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, la longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements



d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court (Aziri 2012).

➤ **Concentration des substances à adsorber**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables (Assia 2009).

III.5 Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les particules de l'adsorbat interagissent avec la surface de l'adsorbant. Aux interfaces, il est admis que les interactions interatomiques ou intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions et ils subsistent des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces sont neutralisées lorsque les particules mobiles de l'adsorbat se fixent à la surface de l'adsorbant, on dit qu'elles s'adsorbent [(F.Eddiline : 1998) ; (W.J. Weber 2006)]

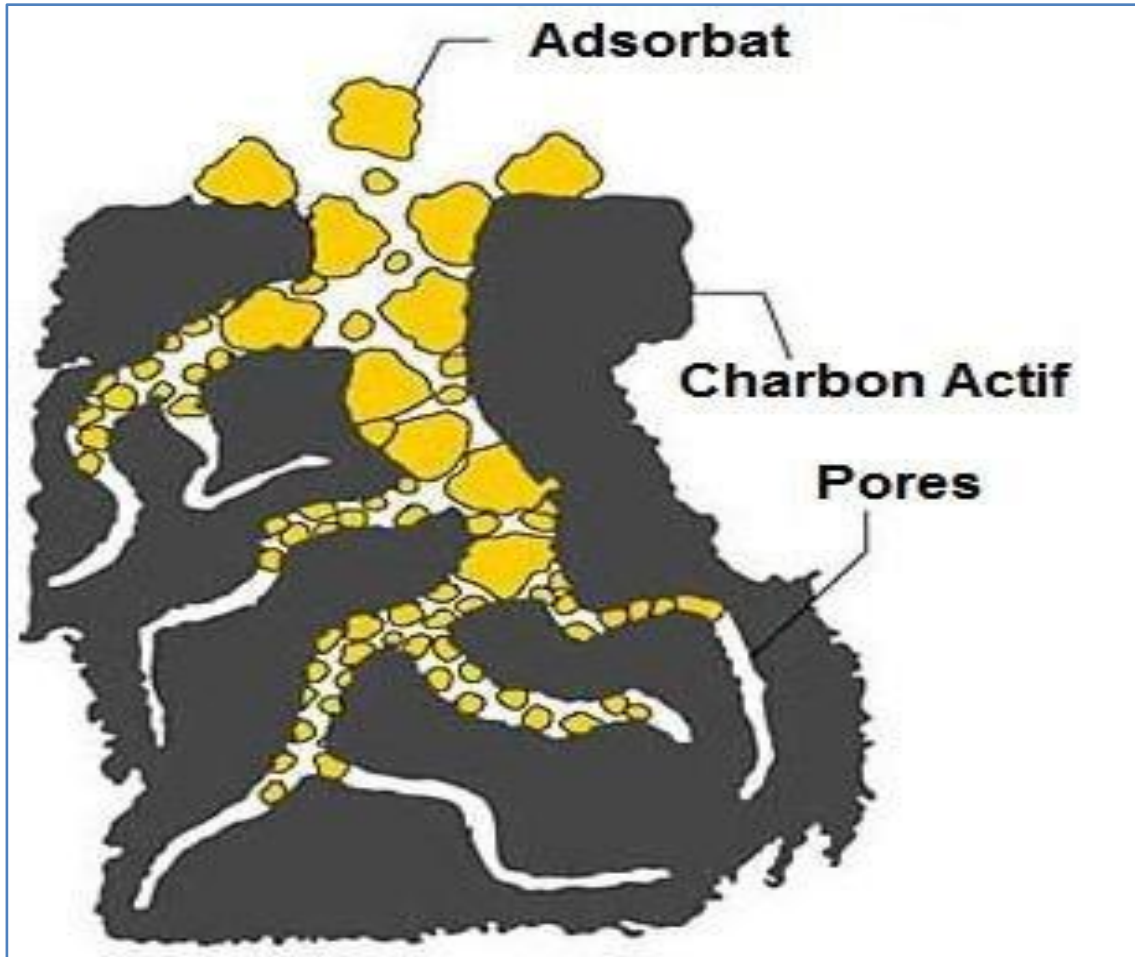


Figure III.4: La structure d'un charbon actif

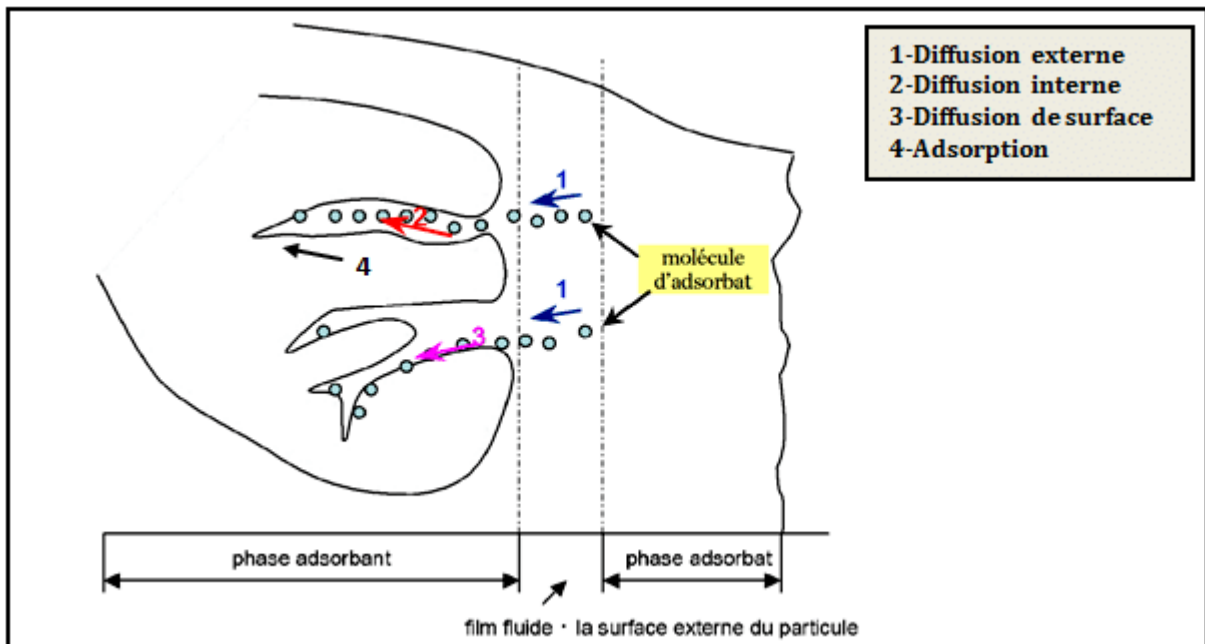


Figure III.5: Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant (Bechki 2019)



III.6 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant (q) à la concentration restant en phase fluide après obtention de l'équilibre d'adsorption (C_e). Chaque point d'une isotherme est obtenu expérimentalement avec la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{ca}} \text{Équation 1}$$

Ou :

q_e : est la quantité d'espèce adsorbée par masse d'adsorbant (mg. g^{-1}).

C_e : est la concentration résiduelle de l'espèce en solution à l'équilibre (mg. L^{-1}).

C_0 : est la concentration initiale de l'espèce en solution (mg. L^{-1}).

V : est le volume de solution introduit au départ (L).

m_{ca} : est la masse initiale d'adsorbant (g).

L'intérêt de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat est multiple. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement du lit fixe d'adsorbant, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non (Benhamed 2015).

Parmi les formes d'isothermes, plusieurs auteurs, dont Giles (Giles et al 1974), ont proposé une classification de ces isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale (**figure III.6**). Les revues de Hinz (Hinz 2001) et de Limousin (Limousin et al(2007) présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification, ils distinguent:

- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

III.7 Classification des isothermes

La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

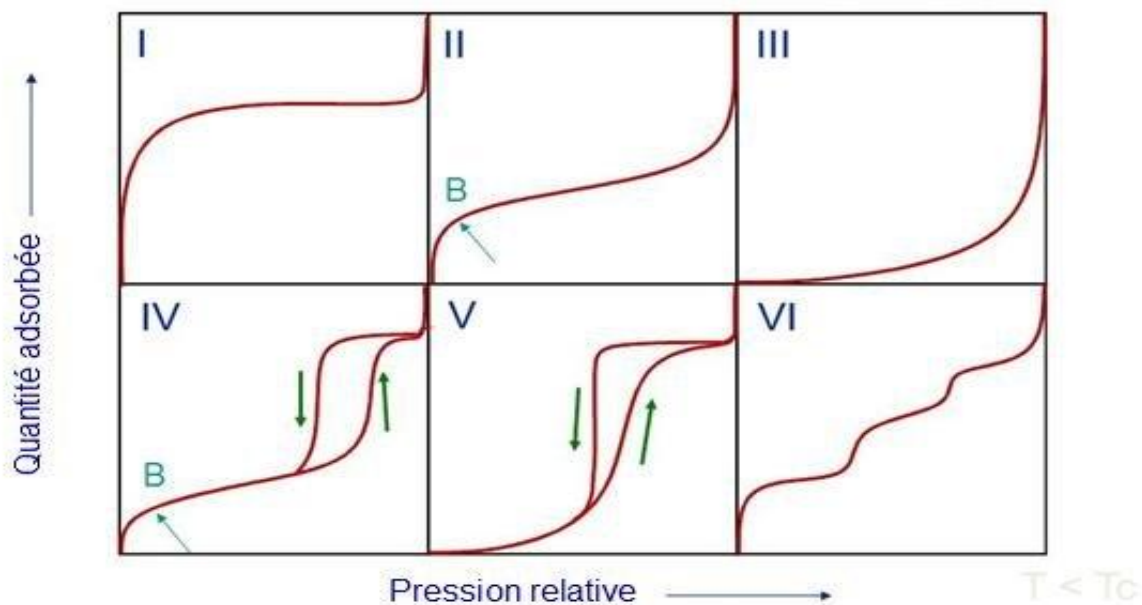


Figure III.6: Classification des isothermes selon Brunauer-Brunauer 1938) (Chemrak 2018)

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

- **Les isothermes de type I**, sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.
- **Les isothermes de type II**, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Les isothermes de type III**, reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et des interactions adsorbant-adsorbant relativement fortes. C'est le cas de



l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

- **Les isothermes de type IV**, peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.
- **Les isothermes de type V**, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- **Les isothermes de type VI**, présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène (Bechki 2019).

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al :

Les courbes de types S : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

Les isothermes de type L : (dites de Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

Les courbes de type H : (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant (Allam. 2009).

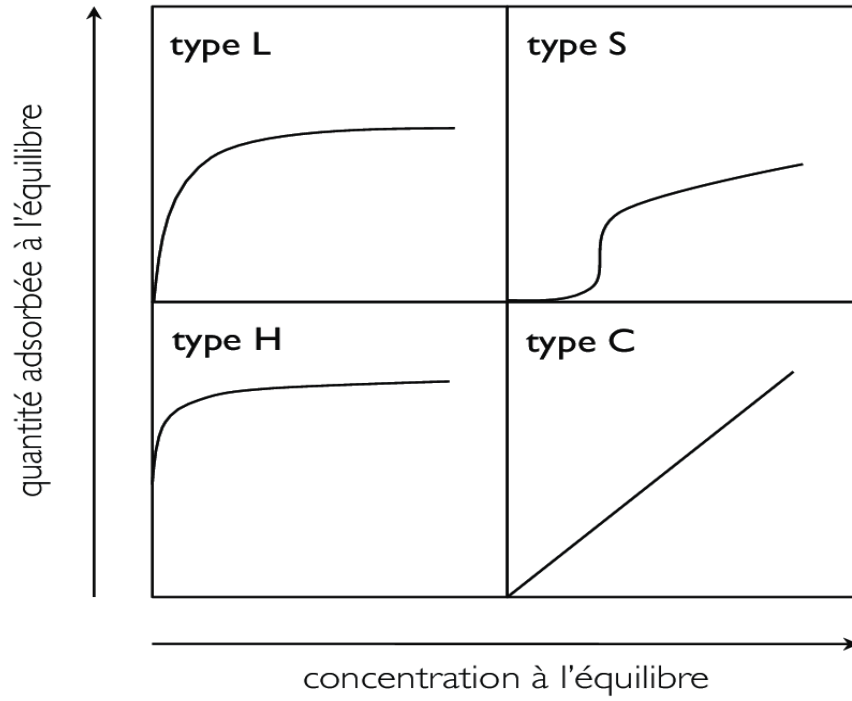


Figure III.7: Les quatre types d'isothermes (Limousin et al 2009)



Tableau III-2 : Différents modèles d'isotherme

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Modèles à 2 paramètres			
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^n$	$\log(q_e) = \log(K_F) + n \log(C_e)$	
Langmuir 1	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
Langmuir 4	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Langmuir 5	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_E C_e \exp\left(-\left(\frac{q_e}{q_m}\right)\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e)$	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$ (avec $B_T = \frac{q_m RT}{\Delta Q}$)	q_e vs $\ln C_e$
Dubinin-Radushkevich	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \exp(-K_D \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_{mDR} - K_D \varepsilon^2$ (avec $\varepsilon = RT \ln$)	$\ln q_e$ vs ε^2
Langmuir-Freundlich	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e^n}{1 + (K_L C_e)^n}$	$\frac{q_m}{q_e} = \frac{1}{K_L C_e^n} + \frac{1}{K_L}$	$\frac{q_m}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e^n}$
Hill-de-Boer	$K_L C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2 \theta}{RT} \ln \frac{C_e(1-\theta)}{\theta} - \frac{\theta}{1-\theta}\right) = -\ln K_L - \ln \frac{C_e(1-\theta)}{\theta}$		
Langmuir 2 sites	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{f_1 K_{L1} C_e}{1 + K_{L1} C_e} + \frac{f_2 K_{L2} C_e}{1 + K_{L2} C_e}$		

6.2 Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté

De très nombreuses publications sont parues depuis le début du 20^{ème} siècle et sont toujours produites. De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. La plupart de ces modèles sont cités ci-après. On distingue : les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich) ; les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Fowler Guggenheim); les modèles à quatre paramètres ou plus [Hamdaoui et al (2007)]; les modèles



numériques de type régression linéaire multi-paramètres (MLR) ou non linéaire ainsi que les réseaux de neurones artificiels (ANN)(Mimanne 2012).



Références

- . Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Adv. 1998. . “ Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Adv. Colloid Interface Sci., 1998, 76, 271.” *Colloid Interface Sci* 271: 71.
- A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M. Azzi, H. Delmas. 2007. “Electrocoagulation/Electroflotation in an External-Loop Airlift Reactor-Application to the Decolorization of Textile Dye Wastewater : A Case Study, Chem.” *Chem. Eng. Proc. In Press*.
- Abbas, A. F. & Ahmed, M.J. 2016. “Mesoporous Activated Carbon from Date Stones (Phoenix Dactylifera L.) by One-Step Microwave Assisted K₂CO₃ Pyrolysis.” *J. Water Process Eng.* 9, 201–207.
- Abdelbaki, Reffas. 2010. “Étude De L’ Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café.” *Development* 134 (4): 635–46.
- Ahmed M. J. Dhedan S. K. 2012. “Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of Methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes-Based Activated Carbons.” *Fluid Phase Equilibria*, Pp.317 -914.
- Ahmed, Muthanna J. 2016a. “Preparation of Activated Carbons from Date (Phoenix Dactylifera L.) Palm Stones and Application for Wastewater Treatments: Review.” *Process Safety and Environmental Protection* 102: 168–82.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.010>.
- . 2016b. “Preparation of Activated Carbons from Date (Phoenix Dactylifera L.) Palm Stones and Application for Wastewater Treatments: Review.” *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.010>.
- Akmil-bas, Canan, and Eda Köseog. 2015. “Preparation , Structural Evaluation and Adsorptive Properties of Activated Carbon from Agricultural Waste Biomass” 26: 811–18. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.02.006>.
- Al-ghouti, M. A., et al. 2010. “Adsorption Mechanisms of Removing Heavy Metals and Dyes from Aqueous Solution Using Date Pits Solid Adsorbent.” *J. Hazard. Mater.* 176, 510–520.
- Ali Gundogdu, Celal Duran, H Basri Senturk, Mustafa Soylak, Mustafa Imamoglu, and Yunus Onal. 2013. “Physicochemical Characteristics of a Novel Activated Carbon Produced from Tea Industry Waste.” *Analytical and Applied Pyrolysis*, 104: 249–59.
- Alinker, R., Clarke, E.A. 1980. “The Ecology and Toxicology of Synthetic Organic Pigments.” *Pergamon Press Ltd*, 9, 595–609.



- Allam., BOUCIF Assia Epouse. 2009. “ Etude de La Co-Adsorption de Deux Pesticides (Diuron et Métribuzine) Sur Un Charbon Actif En Poudre.”
- ALLEN S.J., Q. GAN, R. MATTHEWS et P.A. JOHNSON. 2005. “Kinetic Modeling of the Adsorption of Basic Dyes by Kudzu.” *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 286: 101–9.
- Altenor, Sandro, Betty Carene, Evens Emmanuel, Jacques Lambert, Jean-jacques Ehrhardt, and Sarra Gaspard. 2009. “Adsorption Studies of Methylene Blue and Phenol onto Vetiver Roots Activated Carbon Prepared by Chemical Activation” 165: 1029–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.133>.
- Anirudhan T.S., Radhakrishnan P.G., Tha. 2008. “No Title.” *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40 702-709.
- Ararem, F. 2010. “Synthèse et Caractérisation de Biopolymères Application Au Piégeage de Colorants.”
- Assia, BOUCIF. 2009. “ Etude de La Co-Adsorption de Deux Pesticides (Diuron et Métribuzine) Sur Un Charbon Actif En Poudre.” thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole Nationale Supérieure Polytechnique.
- Aziri, Sabrina. 2012. “Étude de l'adsorption Du Nickel Par Des Biosorbants.” thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou.
- Azizah Shaaban, Sian-Meng Se, Imran Mohd Ibrahim, and Qumrul Ahsan. 2015. “Preparation of Rubber Wood Sawdust-Based Activated Carbon and Its Use as a Filler of Polyurethane Matrix Composites for Microwave Absorption.” *New Carbon Materials*.
- Bechki, Mohammed Khaled. 2019. “Préparation et Caractérisation Du Charbon Actif à Partir Des Noyaux Du Palmier Dattier et Des Coquilles Des Noix.”
- Belala et al. 2011. “Biosorption of Basic Dye from Aqueous Solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. DES 271,80–87.” *DES 271*, 80–87.
- Benamraoui, Faouzia. 2014. “Elimination Des Colorants Cationiques Par Des Charbons Actifs Synthétisés à Partir Des Résidus de l'agriculture.” *Magister*, 103. <http://dSPACE.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/473>.
- Benarima Abd El Hakim, Kouadri Moulay Rachid. 2017. “Préparation et Caractérisation d' Un Charbon Actif à Partir de Coquilles d'œufs.” *UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA*.
- Benhamed, Imane. 2015. “ Amélioration Par Ajout d'un Métal de Transition de La Régénération in Situ d'un Charbon Actif Par Oxydation Catalytique.” École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse.
- Bezema. n.d. “Www.Bezema.Com.” Bezema.
- Blanchard G., Maunay M., Martin G. 1984. “No Title.” *Water Research* 18: 1501–7.
- Bonilla-Petriciolet., Virginia Hernández-Montoya and Adrian. 2012. “Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon : Characterization Techniques



- and Applications in the Wastewater Treatment.”
- Bouchaala, Nader. 2017. “Etude Des Propriétés Structurale et Physico- Chimique Des Systèmes Nd-Fe-Co Soutenue.”
- Boudia, Rabia, Goussef Mimanne, Karim Benhabib, and Laurence Pirault-Roy. 2019. “Preparation of Mesoporous Activated Carbon from Date Stones for the Adsorption of Bemacid Red.” *Water Science and Technology* 79 (7). <https://doi.org/10.2166/wst.2019.135>.
- Boukary, Sawadogo. 2019. “Traitement Des Eaux Usées Industrielles Par Des Procédés Membranaires Sous Climat Sahélien : Cas Des Eaux Usées de Brasserie Au Burkina Faso Boukary Sawadogo To Cite This Version : HAL Id : Tel-02071743,” 177p. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02071743>.
- Boulkrah, Hafida. 2008. “Etude Comparative de l'adsorption Des Ions Plomb Sur Différents Adsorbants.” Université Du 20 Août 1955 Skikda.
- Brunauer, Emmet et Teller. 1938. “No Title.”
- CEFIC. 1998. “Test_method_for_Activated_Carbon_86.Pdf.”
- CHAOUCH, Noura. 2014. “Utilisation Des Sous-Produits Du Palmier Dattier Dans Le Traitement Physico-Chimique Des Eaux Polluées.”
- Colin A. 2005. *Encyclopedia of 20th Century Technology*.
- Combes, R.D., Haveland-Smith, R.B. 1998. “A Review of the Genotoxicity of Food, Drug, and Cosmetic Colour and Other Azo, Triphenylmethane and Xanthene Dyes.” *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*.
- Crowell, A.D. 1997. “Evaluation of Inorganic Adsorbents for the Removal of Problematic Textile Dyes and Pesticides,.” *Water Sci. Technol.*, 173–80.
- Daoud, Mounir, Oumessaâd Benturki, Zoubida Kecira, Pierre Girods, and André Donnot. 2017. “Removal of Reactive Dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbons Prepared from Date Palm Rachis and Jujube Stones.” *Journal of Molecular Liquids* 243: 799–809. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.093>.
- Dhidan, Samar K. 2012. “REMOVAL OF PHENOLIC COMPUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSOPTION ONTO ACTIVTED CARBONS PREPARED FROM DATE STONES BY CHEMICAL ACTIVATION WITH FeCl 3.” *Journal of Engineering*. <https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=24325>.
- Djilani, R. Zaghoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. 2012. “Elimination of Organic Micropollutants by Adsorption on Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste.” *Chem. Engin. J.* 189-190 203-212.
- Djilani, Chahrazed, Rachida Zaghoudi, Fayçal Djazi, and Bachir Bouchekima. 2015. “Adsorption of Dyes on Activated Carbon Prepared from Apricot Stones and Commercial Activated Carbon” 000: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.025>.
- Donze, J.J. 1988. *Colorants Textiles*,. Donze, J.J., 1988. *Colorants Textiles, Techniques de*



l'ingénieur, Vol. K2, NoK350, Paris.

Dubinin.M.M. 1966. "No Title" 2: 51.

E. N. & Froudakis, G. E. Kyzas G. Z. Siafaka P. I. Bikiaris D. N. Koukaras. 2015. "Alternative Use of Cross-Linked Polyallylamine (Known as Sevelamer Pharmaceutical Compound) as Biosorbent." *Journal of Colloid and Interface Science.*

ERRAIS, Emna. 2011. "Réactivité de Surface d'argiles Naturelles Etude de l'adsorption de Colorants Anioniques." thèse de doctorat université Strasbourg.

F.Eddiline : 1998. "L'épuration Physico Chimique Des Eaux."

Faerber. 2004. *Microscopie Électronique à Balayage Microanalyse X Par Sonde Électronique.*

Fouad, Mekhalef Benhafsa. 2019. "Fixation de Certaines Molécules Organiques Polluantes des Eaux (Colorant Victoria Bleu Basique) Par Divers Adsorbants." Djilali Liabes.Sidi Bel-Abbes.

Freundlich H., Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft. 1909. "Freundlich H., Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft ,Leipzig, Germany, (1909)."

GAMAL A.M., S.A. ABO FARHA, H.B. SALLAM, G.E.A. MAHMOUD et. 2010. "Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Reactive Dyes Adsorption onto Cotton Fiber." *Nature and Sci.*

Goyal, Roop Chand Bansal and Meenakshi. 2005. "Activated Carbon Adsorption." *CRC Press.*

Guedidi, Hanen, and Ben Slama. 2016. "Préparation et Modification de Carbones Activés Pour l' Adsorption de Polluants Organiques Émergents : Molécules Pharmaceutiques et Liquides Ioniques Hanen Guedidi To Cite This Version : HAL Id : Tel-01407242 Préparation et Modification de Carbones Activ."

Guillemonat, A., Traynard, C.J. 1970. *Chimie Organique, Tome 2.*

Guivarch, Elodie Zawlotzki. 2004. "Traitement Des Polluants Organiques En Milieux Aqueux Par Procédé Electrochimique d'oxydation Avancée "Electro-Fenton" Application à La Minéralisation Des Colorants Synthétiques» Thèse de Doctorat."

Güzel, Fuat, Hasan Sayılı, Gülbahar Akkaya Sayılı, and Filiz Koyuncu. 2015. "New Low-Cost Nanoporous Carbonaceous Adsorbent Developed from Carob (Ceratonia Siliqua) Processing Industry Waste for the Adsorption of Anionic Textile Dye: Characterization, Equilibrium and Kinetic Modeling." *Journal of Molecular Liquids* 206: 244–55. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.037>.

Harrache, Zahia, Moussa Abbas, Tounsia Aksil, and Mohamed Trari. 2019. "Thermodynamic and Kinetics Studies on Adsorption of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Activated Carbon." *Microchemical Journal* 144 (January): 180–89. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.004>.

Harris, A. Burian, S. Duber. 2000. "No Title." *Phil. Mag*, 83–88.



- Harris, Z. Liu, K. Suenaga. 2008. "P.J.F. Harris, Z. Liu, K. Suenaga, J. Phys.: Condens. Matter, 2008, 20, 362201. [65].", *J. PhysCondens. Matter*.
- Harris, Crit. Rev. 2005. "No Title." *Solid State Mater. Sci*.
- Hazourli, S., M. Ziati, A. Hazourli, and M. Cherifi. 2007. "Valorisation d ' Un Résidu Naturel Ligno- Cellulosique En Charbon Actif-Exemple Des Noyaux de Dattes." *Revue Des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen 07* (January 2007): 187–92.
- Hazzaa, Riham, and Mohamed Hussein. 2015. "Adsorption of Cationic Dye from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Olive Stones." *Environmental Technology & Innovation*. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.04.002>.
- HILLEL, Maiza. 2009. "Modélisation Des Cinétiques d'adsorption Dans Le Cas Du Phénol et Du Bleu de Méthyle Sur Le Charbon Actif En Grain." Ecole Nationale Supérieur Polytechnique.
- Hossain, Mohammad Zakir, Mostafa I. Waly, Vandita Singh, Venitia Sequeira, and Mohammad Shafur Rahman. 2014. "Chemical Composition of Date-Pits and Its Potential for Developing Value-Added Product - A Review." *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* 64 (4): 215–26. <https://doi.org/10.2478/pjfn-2013-0018>.
- Hunguer, K. 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Hunguer, K. , 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Pr*.
- IARC. 1982. "Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Human. 'Some Industrial Chemicals and Dyestuffs'." *World Health Organization International Agency for Research on Cancer* 29.
- Iqbal., Heinrich Zollinger and A. 2003. *Color Chemistry : Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*.
- Jain, Akshay, Rajasekhar Balasubramanian, and M P Srinivasan. 2015. "Production of High Surface Area Mesoporous Activated Carbons from Waste Biomass Using Hydrogen Peroxide-Mediated Hydrothermal Treatment for Adsorption Applications." *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* 273: 622–29. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.111>.
- Kania. 2010. "Utilisations de Charbons Actifs Dans Des Procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et Des Procédés de Catalyse Dans l'eau."
- Kayser H., Wied. Ann. Der. 1881. *Wied. Ann. Der. Phys*.
- Kennedy L. J., Vijaya J.J., Kayalvizhi K., Sekaran G. 2007. "Chemical Engineering Journal," *Chemical Engineering Journal*, 132 279-287 132.
- Kumar A., Kumar S. n.d. "No Title." *Hazardous Materials* 147 155-16.
- Larbi Fatma. 2008. "Contribution à La Décoloration Des Eaux Résiduaire Textiles Par Des Argiles Naturelles." *Magister* 126 (0): 1–126.
- LEMLIKCHI W. 2012. "ELIMINATION DE LA POLLUTION DES EAUX INDUSTRIELLES PAR DIFFERENTS PROCEDES D'OXYDATION ET DE CO-PRECIPITATION."



- Li, Yin, Arun Meas, Shengdao Shan, Ruiqin Yang, and Xikun Gai. 2016. "Production and Optimization of Bamboo Hydrochars for Adsorption of Congo Red and 2-Naphthol." *Bioresource Technology* 207 (May): 379–86. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.012>.
- M. Molina- Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellès. 1996. "Development of Porosity in Combined Phosphoric Acid-Carbon Dioxide Activation." *Carbon*.
- Mamane, Ousmaila Sanda, Adamou Zanguina, Ibrahim Daou, Ibrahim Natatou, Journal De, and Société Ouest-africaine De Chimie. 2016. "Préparation et Caractérisation de Charbons Actifs à Base de Coques de Noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana," 59–67.
- Mansour, Hedi Ben, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira, and Ridha Mosrati. 2012. "Les Colorants Textiles Sources de Contamination de l'eau : CRIBLAGE de La Toxicité et Des Méthodes de Traitement Textiles Dyes as a Source of Wastewater Contamination: Screening of the Toxicity and Treatment Methods." *Revue Des Sciences de l'eau* 24 (3): 209. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- Mardini, AL. 2008. "Etude de l'adsorption Du Pesticide Bromacil Sur Charbon Actif En Poudre En Milieu Aqueux Effet Compétiteur Des Matières Organiques Naturelles," 245. <http://theses.univ-poitiers.fr/2342/2008-Mardini-Fadi-Al-These.pdf>.
- Messaoudi, N., El Khomri, M., et al El. 2016. "E." *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 67, 244–253.
- Mimanne, Goussem. 2012. "Adsorption d'un Composé Organique Tensioactif DBSA Sur Géomatériau Obtenu Par Association d'une Argile Calcique et d'un Charbon Actif."
- Mioque, M., Combert Farnoux, C., Moskowitz. 1990. *Abrégé de Chimie Organique, Tome 2, Ed. Masson, Paris*.
- Mustafa Özdemir, Tamer Bolgaz, Cafer Saka, and Ömer , Sahin. 2011. "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Cotton Stalks in a Two-Stage Process." *Analytical and Applied Pyrolysis* 92: 171–75.
- Nabil, Mohammed, Muhammad Abbas, Ahmad Zaini, and Zainul Akmar. 2015. "International Biodeterioration & Biodegradation Preparation and Characterization of Activated Carbon from Pineapple Waste Biomass for Dye Removal." *International Biodeterioration & Biodegradation*, 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.009>.
- Namane, A., A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, and A. Hellal. 2005. "Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon Made from Coffee Grounds by Chemical Activation with ZnCl₂ and H₃PO₄." *Journal of Hazardous Materials* 119 (1–3): 189–94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.006>.
- Nesrine, NAIT MERZOUG. 2014. "L'adsorption de Polluants Organiques," 2013–14.
- Njoku, V. O., K. Y. Foo, and B. H. Hameed. 2013. "Microwave-Assisted Preparation of Pumpkin Seed Hull Activated Carbon and Its Application for the Adsorptive Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid." *Chemical Engineering Journal* 215–216: 383–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.068>.
- Nollet H., Roels M., Lutgen P., Van Deer Meeren P., Verstraete W. 2003. "Chemosphere."



- Chemosphere*, 53 6 655-6.
- Ostreijko-Von. 1900. "Patents."
- P. & Baird, M. S. Sun X. F. Xu F. Sun R. C. Fowler. 2005. "Characteristics of Degraded Cellulose Obtained from Steam- Exploded Wheat Straw." *Carbohydrate Research* 340,97–106. Tiwari,.
- Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L. P. & Mazzocato. 2008. "Methylene Blue Biosorption from Aqueous Solutions by Yellow Passion Fruit Waste." *J. Hazard. Mater.* 150, 703–712.
- Picard T., Cathalifaud – Feuillade G., Mazet M. and Vandensteendam C. 2000. "Cathodic Dissolution in the Electrocoagulation Process Using Aluminium Electrodes." *OfEnvironment Monitoring* 2, 77–80.
- Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M El. 2007. "El Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M., Ind. Engineering Chemistry Research, (2007) 46 4764-4771." *Engineering Chemistry Research* 46: 4764-4771.
- Qu, Wen Yuan, Tong Yuan, Guojun Yin, Shiai Xu, Qing Zhang, and Hongjun Su. 2019. "Effect of Properties of Activated Carbon on Malachite Green Adsorption." *Fuel* 249 (August): 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.058>.
- R.K. Sani, U.C. Banerjee. 1999. "Enzyme and Microbial Tech.," 433–37.
- Rahman, M M, M Awang, B S Mohosina, and B Y Kamaruzzaman. 2012. "Waste Palm Shell Converted to High Efficient Activated Carbon by Chemical Activation Method and Its Adsorption Capacity Tested by Water Filtration" 1 (January): 293–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.03.048>.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam. 2003. "Removal of Dyes from an Artificial Textile Dye Effluent by Twoagricultural Waste Residues, Corncob and Barley Husk." *Environment International*,.
- Sain, M. & Panthapulakkal, S. 2006. "Bioprocess Preparation of Wheat Straw Fibers and Their Characterization." *Industrial Crops and Products*. 23,1–8.
- Samarawira, I. 1983. "Date Palm, Potential Source for Refined Sugar." *Economic Botany* 37 (2): 181–86. <https://doi.org/10.1007/BF02858783>.
- Sarkar M, Acharya P.M, Bhattacharya B. 2003. "Sarkar M, Acharya P.M, Bhattacharya B., Journal of Colloid and Interface Science, (2003) 266 28-32." *Journal of Colloid and Interface Science* 266 (28-32.).
- Sedira, Nora. 2013. "“ Etude de l’adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu de Noyaux de Dattes’.” Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013), p. 32, 36, 45.
- Sekirifa. 2013. "Étude Des Propriétés Adsorbantes Des Charbons Activés Issus Des Noyaux de Dattes. Application Au Traitement d’effluents Aqueux."
- Sequetto, Priscila L, Tânia T De Oliveira, Vanessa J De Mello, Marcelo R Costa, A Marcelo, and Liovando M Costa. 2016. "Biointerface Research in Applied Chemistry"



- 6 (1): 1019–25.
- Shinogi, Y. Kanri. 2003. "Pyrolysis of Plant, Animal and Human Waste: Physical and Chemical Characterization of the Pyrolytic Products,." *Bioresour. Technol.*
- Sing, D.H.1983. n.d. "No Title." *Pure Appl. Chem.*, 603–619.
- SISLEY, SEYEWETZ A. et P. 1896. *Chimie Des Matières Colorantes Artificielles*. Edited by France. LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE (Éditeur), Paris Masson and SHU. Paris Mass.
- Stéphane Madrau. 1999. "Thèse de Doctorat De." l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Tazerouti, Nassima. 2012. "Traitement Des Effluents Liquides de l'industrie Du Cuir Par Adsorbant Produit de La Lignine Sulfatée." Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012).
- Touati, Amina. 2010. "Préparation D'Un Charbon Actif Par Pyrolyse De La Biomasse : Cas Du Noyau Du Fruit Du Néflier." *Magister Catalyse et Combustion Préparation*, no. UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUGHI: 110.
- Umar Isah, Giwa Abdulraheem, Salisu Bala, Sallahudeen Muhammad, and MustaphaAbdullahi. 2015. "Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies of Ci Reactive Blue 19 Dye Adsorption on Coconut Shell Based Activated Carbon." *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 265–273.
- Venkataraman, K.Derek Barton, O. Meth-Cohn -. 1901. "Comprehensive Natural Products Chemistry."
- W.J. Weber, B.M. Vanvliet. 2006. : : *Activated Carbon Adsorption of Organic from the Aqueous Phase*.
- Wang, J. Huang, H.Q. Hu, J. Wang and Y. Qin. 2007. "Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of the Batch Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solutions by Na-Mordenite." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 142, N°1-2, Pp. 468 – 476.
- YAHIAOUI, Nouara. 2012. "" Étude de l'adsorption Des Composés Phénoliques Des Margines d'olive Sur Carbonate de Calcium, Hydroxyapatite et Charbon Actif." " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012), p. 35, 37, 38, 45.
- Yıldız., Sait Yorgun and Derya. 2015. "Preparation and Characterization of Activated Carbons from Paulownia Wood by Chemical Activation with h 3 Po 4." *The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53.
- Zawlotzki. 2004. "Traitement Des Polluants Organiques En Milieu Aqueux Par Procédé Electrochimique d'oxydation Avancée « Electro-Fenton », Application à La Minéralisation Des Colorants Synthétiques."





Partie B: Partie expérimentale



IV. *Chapitre IV : Préparation et caractérisation des Adsorbants*



Introduction

L'objectif de cette partie consiste en la préparation des matériaux adsorbants issus de noyaux des dattes afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents rejetés dans l'industrie textile. Plusieurs études se basent sur l'élimination de différents polluants par le charbon actif, l'argile ou les zéolites. Le meilleur adsorbant parmi ceux cités est le charbon actif, mais ce dernier est coûteux par rapport aux autres qui donnent un résultat moins important (Namane et al. 2005).

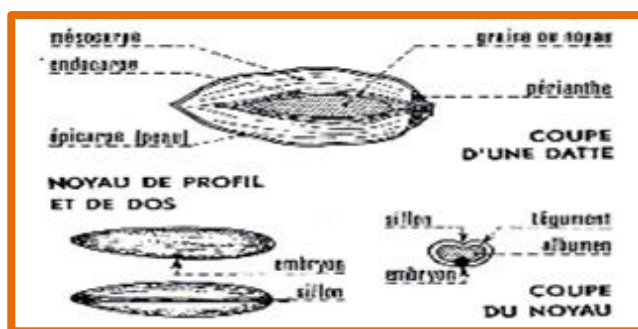
Notre étude, s'est intéressée à la préparation d'un adsorbant aussi efficace que le charbon actif commercial mais peu coûteux puisqu'il est issu d'un déchet agroalimentaire. Ce qui nous a conduits à valoriser le déchet agroalimentaire : noyaux de dattes

Beaucoup d'études (Ahmed 2016; Namane et al. 2005; Nesrine 2014; Dhidan 2012) ont été réalisés sur l'activation spécifique des noyaux de dattes et leur utilisation pour la rétention de polluants. Les résultats de ces études sont très prometteurs.

IV.1 Noyaux de dattes



Le rôle de palmier dattier est très important vu son importance économique, sociale ainsi que écologique pour les peuples des régions arides et semi-arides (Ahmed 2016).



FigureIV.1(Namane et al. 2005)

Le noyau de datte est une graine de forme allongée de grosseur variable, son poids oscille autour d'un gramme (Namane et al. 2005). Il représente 7-30% du poids total d'une datte. Il est constitué d'un albumen corné, de consistance dure et protégé par une enveloppe cellulosique (Sekirifa 2013).

La pulpe de datte est riche en sucres (61-88.64%) et en eau (27-70%) (Samarawira 1983).

Le noyau est plutôt riche en fibres (64.5-75)% et en lipides (6.73-13.2%) (Hossain et al. 2014).

Cette source riche en éléments nobles peuvent être valorisés puisque le rejet de ces sous-produits constitue une véritable perte économique (Sekirifa 2013).

Dans le contexte d'une valorisation de sous-produits locaux, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes de la région d'Ouargla (Sud-Est d'Algérie), la variété Deglet-Nour. Ces déchets existent localement en quantité importante souvent non valorisés.

C'est un déchet agroalimentaire qui peut être facilement récupéré dans les industries de transformation biologique ou technologique (aussi à partir des écarts de triage). Il faut savoir aussi que leurs efficacité comme un excellent combustible utilisé par les boulangers, les potiers et dans les briqueteries artisanales a été prouvée (Sekirifa 2013).

L'Algérie dispose d'une richesse importante en matière de palmiers dattier plus de 18.6 millions ce qui lui permet d'être classée cinquième au monde (Nesrine 2014).

IV.2 Préparation des différents adsorbants



Pour obtenir un charbon actif avec un pouvoir adsorbant important, l'étape d'activation est très importante que ce soit thermique, chimique ou physique.

Plusieurs tests d'activation des noyaux de dattes ont été réalisés afin d'atteindre le taux d'adsorption maximal et choisir le mode opératoire adéquat.

IV.3 Mode d'obtention du meilleur adsorbant

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

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

La poudre de noyaux de dattes (**PND**) sera prétraitée chimiquement avec l'agent activant l'acide phosphorique. Le choix du H_3PO_4 est dû à sa capacité oxydante très élevée [Hazourli et al. 2007, Abdelbaki 2007, Namane et al. 2005].

La technique consiste à introduire dans un réacteur muni d'un thermostat et d'une agitation moyenne en continue, un mélange de 15g de PND et de H_3PO_4 concentré (rapport volumique 50% (eau –acide)).

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

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

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

Noyaux de dattes lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée



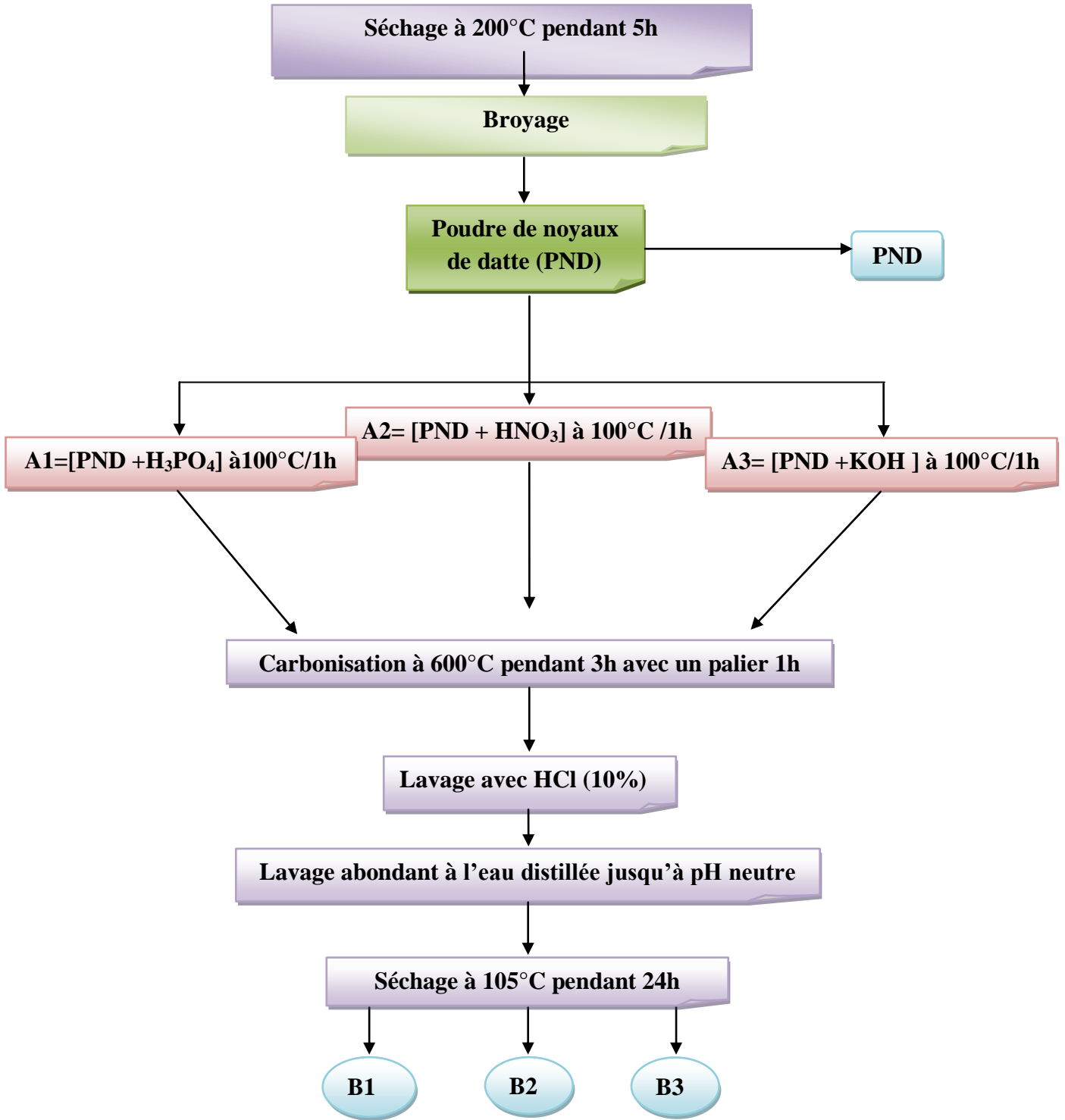


Figure IV.2: Protocole expérimentale de la préparation de charbon

IV.4 Balayage et étalonnage des colorants



Principe

Les deux colorants Bemacid Rouge et Bemacid Bleu ont été dosés par spectrophotométrie UV-Visible entre 300 et 700 nm.

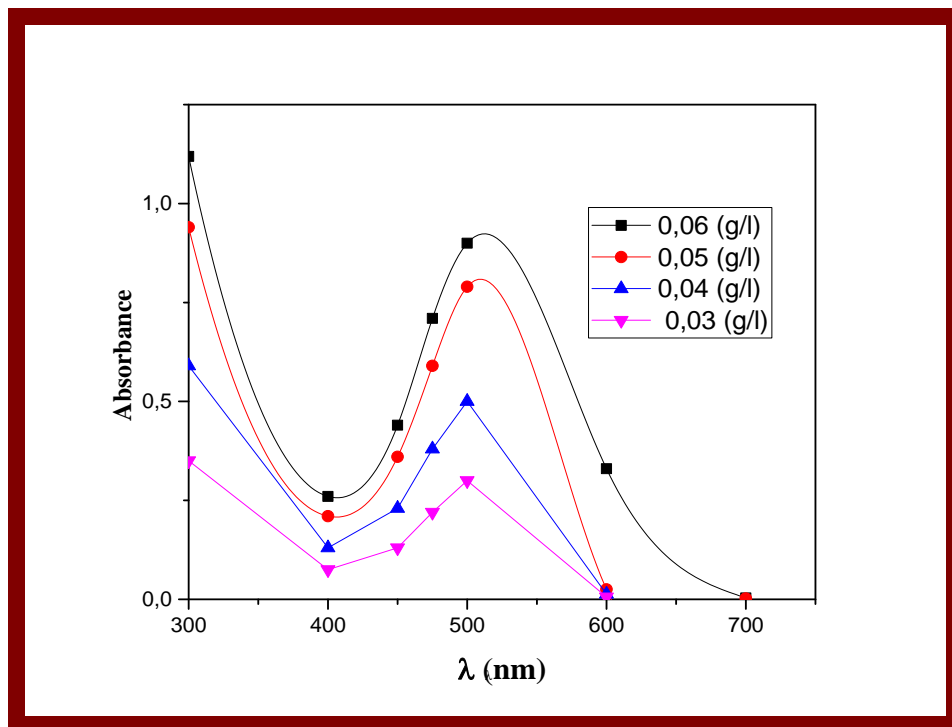
Les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (de type Perkin Elmer UV-vis Lambda 45) piloté par un ordinateur.

Méthode

La détermination de la longueur d'onde maximale λ_{\max} est obtenue en analysant des solutions de colorant à différentes concentrations.

Les résultats obtenus sont représentés sur les **figures (V.1)et(V.2)**.

Résultats et interprétations



FigureIV.3: Courbe de balayage du Bemacid Rouge

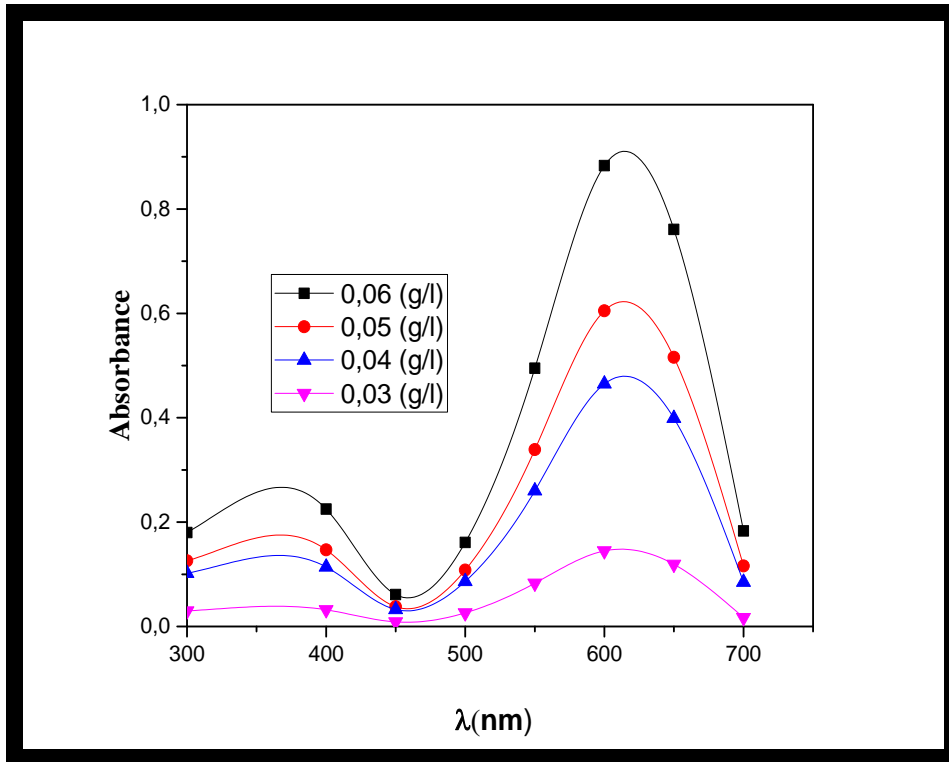
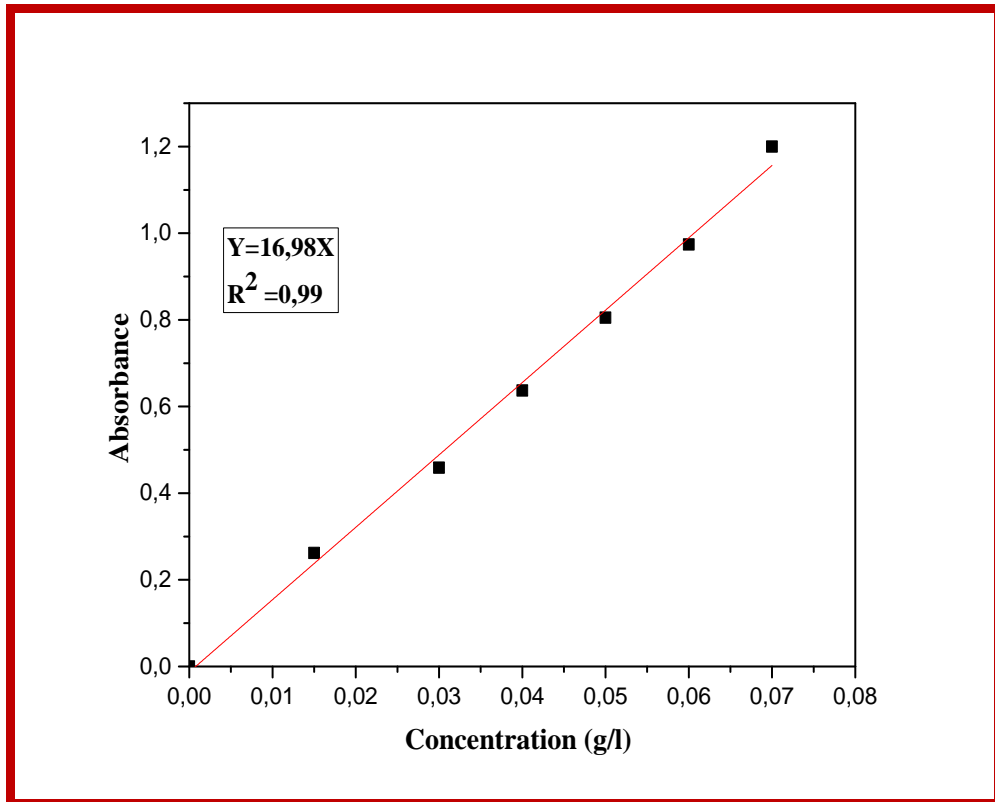


Figure IV.4: Courbe de balayage du Bemacid Bleu

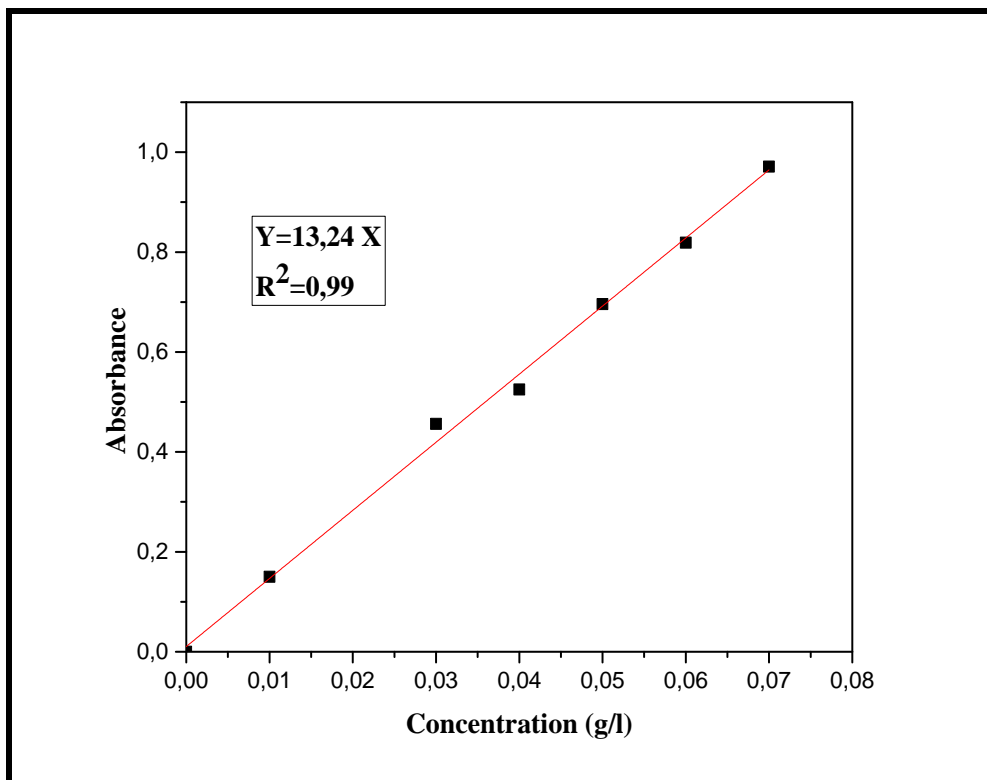
- Selon la **figure(V.1)** la l'absorbance du Bemacid Rouge est à son maximum pour une longueur d'onde de 500 nm.
- L'absorption est maximale pour une longueur d'onde de 600 nm pour le colorant Bemacid Bleu **figure (V.2)**.
- En faisant varier la concentration en colorants, l'absorbance n'a pas subi de variation ce qui prouve que la concentration du polluant n'affecte en aucun cas l'analyse.

Sur la base de ces résultats, les courbes d'étalonnage ont été effectuées en préparant deux solutions mères de concentration connue de Bemacid Rouge et une autre de Bemacid Bleu, puis par dilution successives, une série de solutions de concentration connues est préparée.

Les courbes d'étalonnage de chaque colorant sont représentées en traçant la densité optique DO en fonction de la concentration en mol/l **figure (V.3)** et **figure(V.4)**.



FigureIV.5: Courbe d'étalonnage du Bemacid Rouge



FigureIV.6: Courbe d'étalonnage du Bemacid Bleu



- La courbe d'étalonnage est une droite linéaire passant par l'origine, d'équation $DO=16.98 \times C$, qui sera utilisée afin de calculer les concentrations résiduelles du Bemacid Rouge avec un coefficient de régression $R^2 = 0,99$.
- La droite d'étalonnage d'équation $DO =13.24 \times C$, sera utilisée afin de calculer les concentrations inconnues du Bemacid Bleu avec un coefficient de régression $R^2=0,99$.

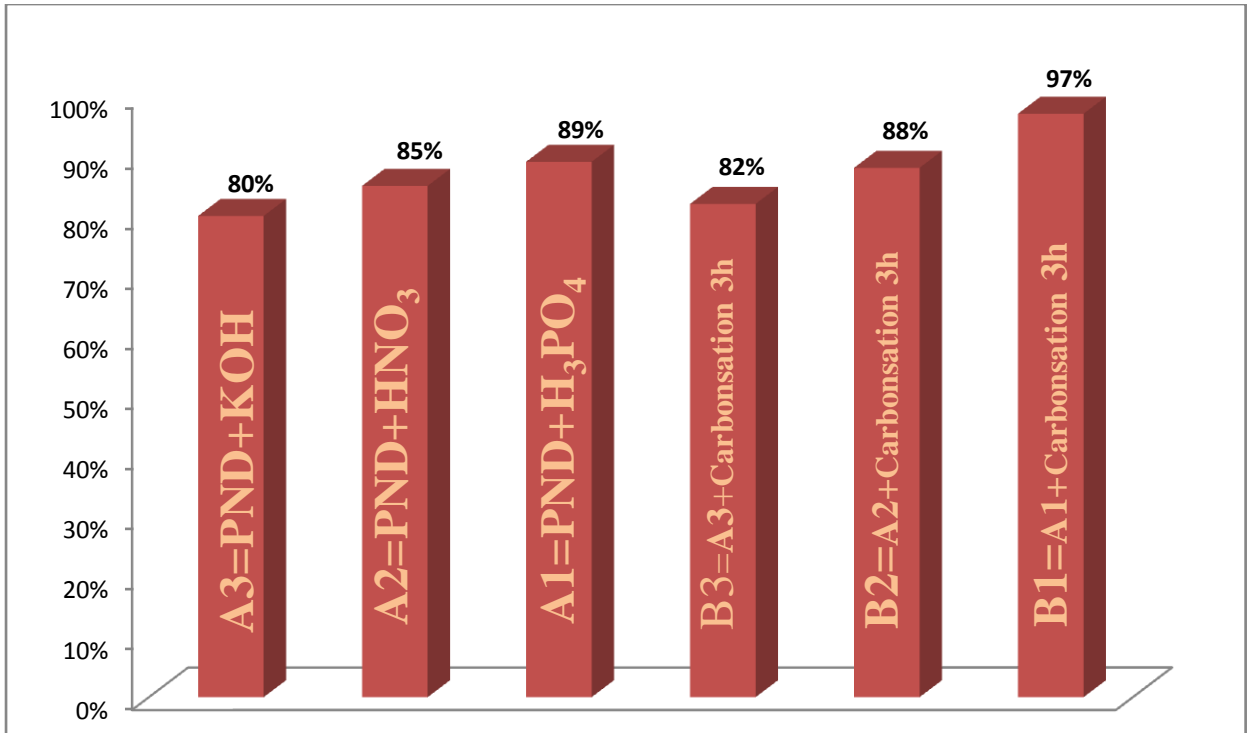
IV.5 Choix du meilleur adsorbant

Le choix du meilleur adsorbant dépend de son pouvoir adsorbant. Divers échantillons de charbon ou de noyaux de datte activés différemment sont testés pour l'élimination du Bemacid rouge et Bemacid bleu.

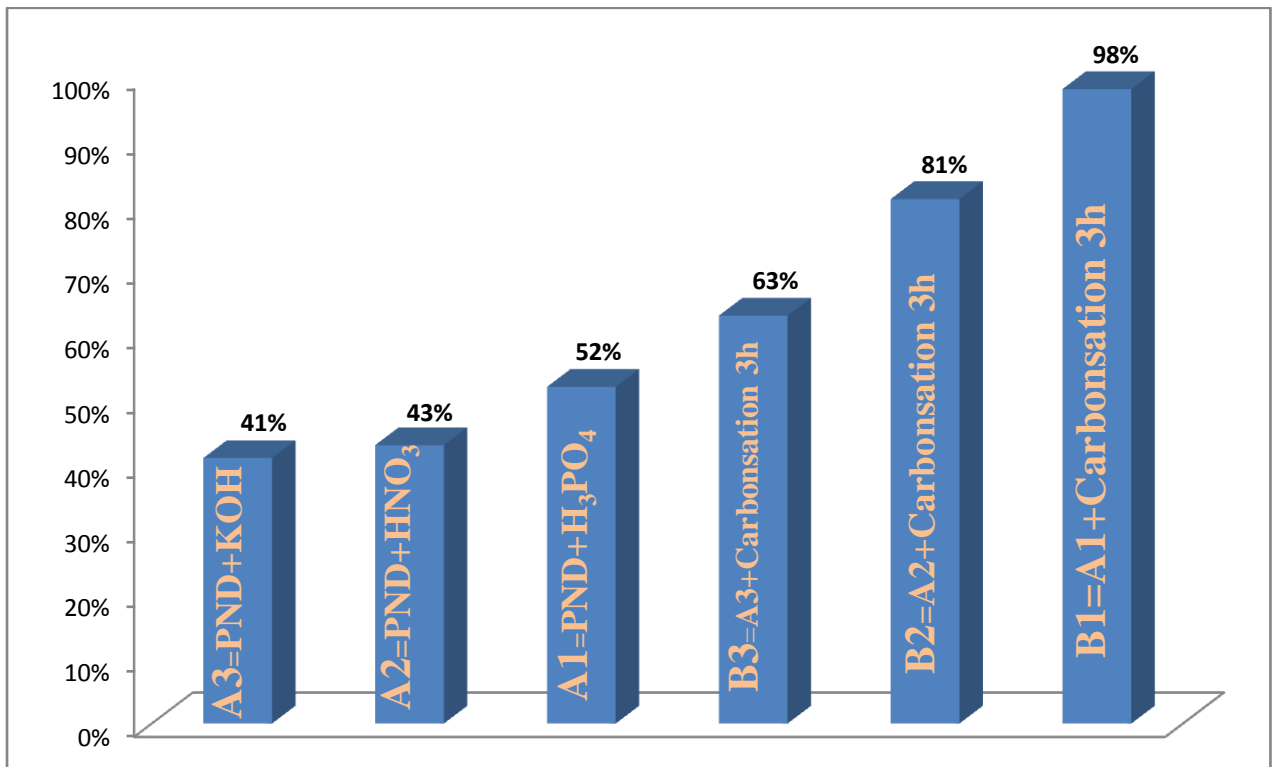
Dans un erlenmeyer une masse de 1gr d'échantillon est mélangée à des solutions de Bemacid Rouge de concentration 0.05g/l et de Bemacid bleu de concentration 0.06g/l (concentration des eaux résiduelles de l'usine), le mélange est maintenu sous une agitation magnétique de 500tr/min pendant 60min.

Une filtration est nécessaire à la fin de la réaction afin d'analyser par UV le filtrat et déterminer le taux de rétention.

Les résultats d'adsorption ont été montrés sur la figure IV.3 pour le Bemacid rouge et sur la figure IV.4 pour le Bemacid Bleu.



FigureIV.7: Pourcentage d'adsorption du Bemacid Rouge par différents adsorbants



FigureIV.8: Pourcentage d'adsorption du Bemacid Bleu par différents adsorbants



Les résultats obtenus selon les figures (IV.3) et (IV.4) montrent que l'activation des noyaux de dattes naturels, les rendent de meilleurs adsorbants. L'activation chimique par H_3PO_4 rend le matériau brut meilleur en développant sa surface spécifique. D'après les valeurs obtenues, la carbonisation à $600^\circ C$ augmente le taux d'adsorption des deux colorants.

En conclusion, l'échantillon **B1** présentant le taux d'adsorption le plus élevé (supérieur à 96%) a été choisi comme échantillon pilote dans les tests d'adsorption.

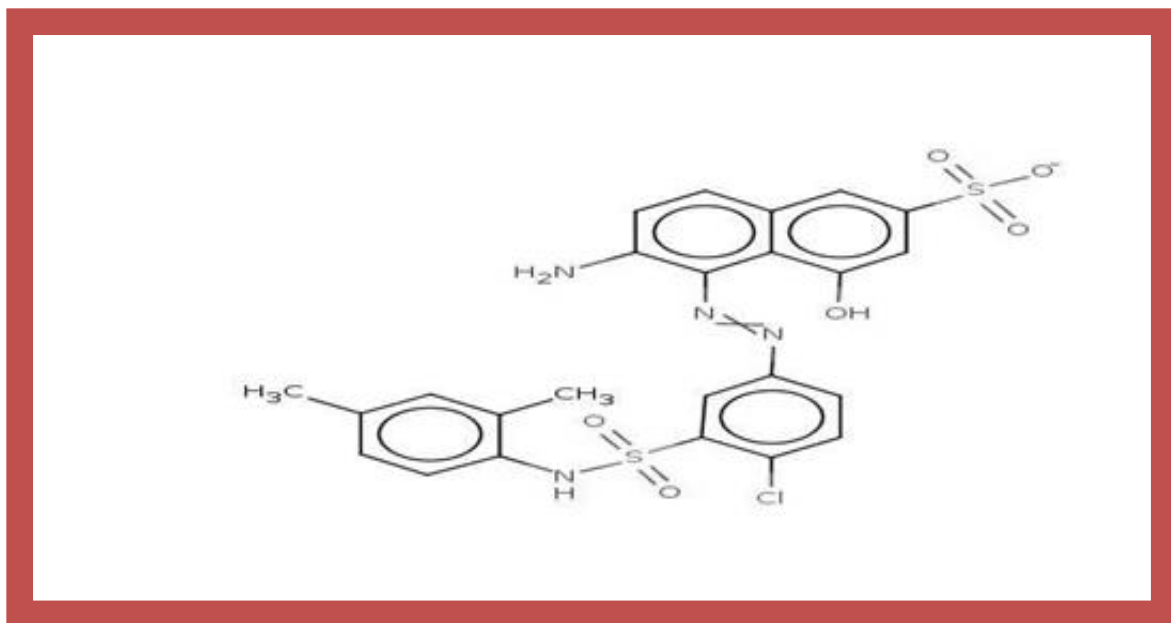
IV.6 Caractéristiques de l'adsorbat

Les colorants utilisés sont le Bemacid rouge et le Bemacid Bleu, c'est des colorants industriels de synthèse destinés à la teinture des textiles chimiques de nature polyamide et qui nous ont été fournis par une société de coloration des textiles à l'ouest algérien Soitex (Tlemcen).

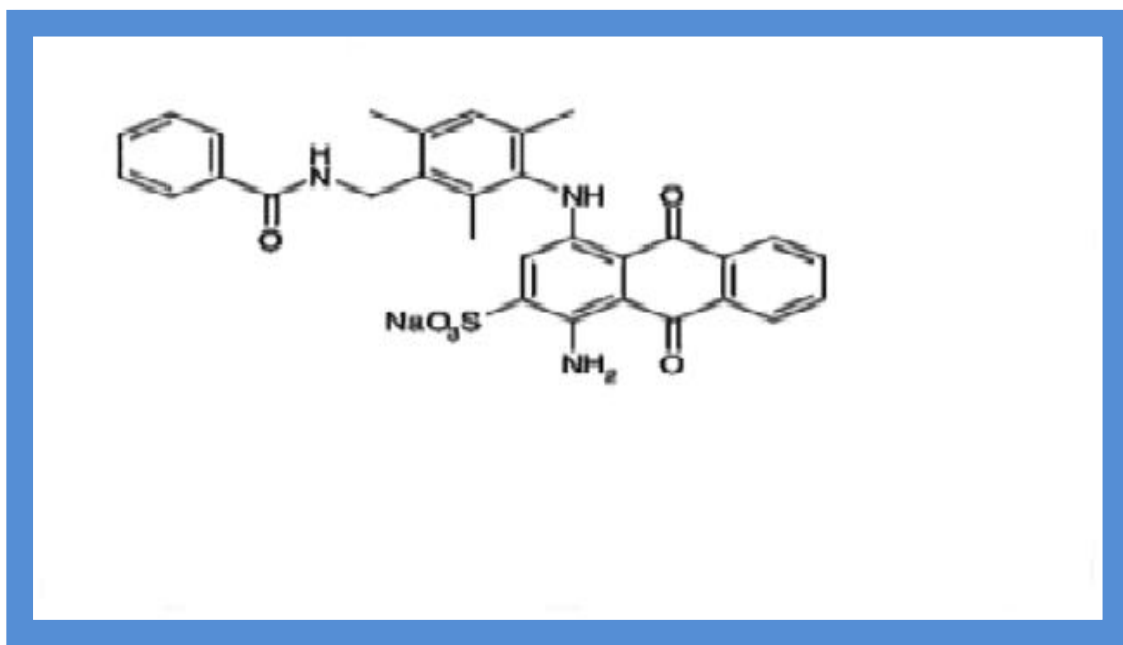
Les colorants Bemacid ont été classés en groupes E, N ou F en fonction de leurs propriétés tinctoriales et de leurs solidités. Les colorants utilisés dans ce présent travail, appartiennent au groupe E qui se distinguent par un niveau élevé de solidité à la lumière, un bon pouvoir de migration, un bon pouvoir couvrant les striures d'origine cinétique, une bonne combinabilité, un épuisement rapide même à basse température et une fixation rapide à la vapeur saturée (Bezema, n.d.).

Les colorants Bemacid rouge et Bemacid Bleu ont été pris dans cette étude comme des polluants modèles et ils ont été utilisés sans aucune purification préalable.

Sa structure chimique ainsi que ces caractéristiques physico-chimiques sont démontrées respectivement sur la figure (IV.5) et (IV.6) et le tableau IV.1.



FigureIV.9: Molécule du Bemacid Rouge



FigureIV.10 : Molécule du Bemacid Bleu



Tableau IV-1 : Caractéristiques physico-chimiques de Bemacid Rouge et Bemacid Bleu

<i>Caractéristiques Physico-chimiques</i>	<i>Rouge Bemacid</i>	<i>Bleu Bemacid</i>
<i>Masse Molaire (g.mol⁻¹)</i>	<i>583</i>	<i>693</i>
<i>Formule chimique</i>	<i>C₂₄H₂₀O₆N₄S₂NaCl</i>	<i>C₃₁H₃₈O₆N₃NaS</i>
<i>pH</i>	<i>6.35</i>	<i>6.15</i>
<i>Aspect</i>	<i>Poudre rouge</i>	<i>Poudre bleu</i>
<i>Solubilité dans l'eau</i>	<i>Elevée</i>	<i>Elevée</i>

IV.7 Caractérisation des adsorbants

Dans cette partie, différentes techniques seront utilisées pour caractériser les matériaux telles que :

- ✓ Le rendement de synthèse des charbons actifs.
- ✓ Le « Degré d'activation ».
- ✓ Taux de cendre
- ✓ Taux d'humidité
- ✓ Indice d'iode
- ✓ Études par spectroscopie infrarouge (FTIR).
- ✓ Mesure de la surface spécifique BET
- ✓ Microscopie Electronique à Balayage (MEB)
- ✓ Mesures texturales (BET)
- ✓ pH Zéro
- ✓ Diffraction des rayons X

IV.7.1 Rendement de synthèse des adsorbants

Le rendement de synthèse est un paramètre très important, qui sert à calculer la quantité de charbon obtenue à partir d'une quantité de matière première (noyaux de dattes).

Ce rendement est défini comme le rapport du poids du charbon activé obtenu m_1 à celui de poudre des noyaux de datte sec m_0 (Bechki 2019).



m_1 : masse du charbon activé (g)

m_0 : masse des noyaux de datte sec (g)

$$\text{Rendement}(\%) = (m_1 - m_0) * 100 \quad \text{Équation 2}$$

IV.7.2 Degré d'activation

Le « degré d'activation » ou le «degré d'activation» est un facteur important qui représente la perte de masse des noyaux de dattes sans aucune activation et les noyaux de dattes imprégné par l'acide phosphorique due à l'activation chimique et thermique.

$$\text{Degré d' activation}(\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} * 100 \quad \text{Équation 3}$$

m_1 : poids du charbon activé (g)

m_0 : poids des noyaux de datte sec (g)

IV.7.3 Taux de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le matériau. Généralement, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendre est bas, meilleur est le charbon actif. Ce taux augmente généralement avec l'étape de régénération(Sedira 2013).

0,5 g de chaque matériau, ont été séchés à 80 °C pendant 24 h et placés dans des creusets en céramique préalablement pesés. Les échantillons ont été chauffés dans un four à moufle à 650°C pendant 3 h. Les creusets ont ensuite été refroidis à la température ambiante et pesés. Le taux de cendre a été calculé en utilisant l'équation (3)(CEFIC 1998).

$$\text{Taux de cendre} = \frac{m_3 - m_2}{m_1} * 100 \quad \text{Équation 4}$$

m_1 : poids de l'échantillon initial utilisé (g)

m_2 : poids du creuset contenant un échantillon séché (g)

m_3 : poids du creuset contenant un échantillon original(g)



IV.7.4 Taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve, il permet de connaître la part de la matière minérale dans l'adsorbant.

La teneur d'humidité en charbon actif est souvent nécessaire pour définir et exprimer ses propriétés en ce qui concerne le poids net du carbone. Un faible taux d'humidité confirme la bonne qualité d'adsorbant (Touati 2010).

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve (Ahmed M. J. Dhedan S. K. 2012).

0.5g de chaque matériau a été pesée dans un creuset en céramique, le creuset rempli a été séché dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. À sa sortie de l'étuve, il a été refroidi à température ambiante puis repesé.

Le taux d'humidité (% H) est calculé selon la formule suivante :

$$H\% = \frac{(m_5 - m_4)}{m_3} * 100 \text{Équation 5}$$

Où:

m₃ : Masse initiale du CA utilisée en (g).

m₄ : Masse du creuset rempli après séchage en (g).

m₅ : Masse du creuset rempli avant séchage en (g).

IV.7.5 Indice d'iode

L'indice d'iode (iodine number) permet de mesurer le contenu des micropores d'un matériau adsorbant.

La capacité d'adsorption d'iode de chaque matériau a été déterminée selon le mode opératoire qui suit : 10 ml d'une solution d'iode à 0,01 N ont été titrés avec une solution de thiosulfate de sodium 0,1N en présence d'une solution d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur. Le volume de lecture correspond à V_b. 0,05 g de charbon activé ont été mélangés à 15 ml d'une solution aqueuse d'iode (0,1 N) et agités vigoureusement pendant 5 min. Le mélange a été titré avec une solution standard de thiosulfate de sodium en utilisant une solution d'amidon comme indicateur, en maintenant le volume de la burette



correspondant à V_s . L'indice d'iode a ensuite été calculé à l'aide de l'équation suivante[(Dhidan 2012),(Benamraoui 2014)]:

$$I.N = \frac{(V_b - V_s).N(126.9)(\frac{15}{10})}{M} \text{Équation 6}$$

IN: indice d'iode (mg.g⁻¹)

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

N: normalité de la solution de thiosulfate de sodium (mol.L⁻¹)

126.9: poids atomique de l'iode (g.mol⁻¹).

M: masse de l'échantillon utilisée (g).

Les résultats d'analyses des taux de cendre et d'humidité et des indices d'iode des matériaux étudiés sont indiqués dans le (tableau IV.2).

Résultats et interprétation

Tableau IV-2: Caractérisation de PND et de charbon activé

Matériau	Rendement%	Degré d'activation %	Taux de cendre%	Taux d'humidité %	Indice d'iode (mg.g ⁻¹)
Poudre de noyaux de dattes(PND)	72	0	4.01	3	603
Charbon activé	60	66.3	2.09	1.12	1142

D'après les résultats obtenus lors de la caractérisation des matériaux élaborés (tableau IV-2) ont remarque que :

- ✓ Le rendement obtenu de la synthèse d'activation chimique et thermique(charbon activé) est un peu moins élevé que celui de traitement simple sans aucune activation(PND), ce qui indique que l'activation résulte d'une réaction de H₃PO₄ avec le précurseur qui limite la perte de masse en matière volatile(Abdelbaki 2010). Cette diminution est due à la déshydratation et à la dégradation thermique de la cellulose(Shinogi 2003).



- ✓ Le degré d'activation ou le degré d'activation augmente avec la durée de l'activation. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale (Benarima Abd El Hakim 2017).
- ✓ Le taux de cendre (2.09% pour le charbon activé et 4.01% pour la poudre des noyaux de dattes) est relativement faible. Ce paramètre a un effet significatif sur la qualité du matériau. Il ressort qu'un taux de cendre élevé diminue la surface spécifique. En effet, la nature inorganique des cendres, rend le processus d'activation difficile car elles bouchent les pores de la structure carbonée (Mamane et al. 2016).
- ✓ Le taux d'humidité obtenu est faible pour le charbon activé et les noyaux de dattes. Ce résultat est dû au processus d'activation qui fait brûler les goudrons et augmenter le nombre et la taille des pores ce qui entraîne une surface importante favorisant l'attraction des molécules d'eau. Cela peut être un avantage pour l'obtention du charbon actif à haut pouvoir d'adsorption (Sekirifa 2013).
- ✓ D'après le résultat de l'indice d'iode, le charbon activé a une structure microporeuse développée de 1142mg/g. La distribution de la taille des pores indique que la texture du charbon actif est constituée principalement de micropores, il peut être un excellent adsorbant pour les molécules organiques de petites tailles
- ✓ .Il ressort de la littérature que les charbons actifs qui ont un indice d'iode supérieur à 950 mg/g ont un pouvoir d'adsorption de petites molécules telles que celles qui sont responsables des goûts et des odeurs (Mamane et al. 2016).
- ✓ De telles valeurs constituent un bon indicateur pour l'obtention de charbon activé de très bonne qualité et confirme que la poudre de noyaux de dattes a un pouvoir adsorbant intéressant aussi.

IV.7.6 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier

Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques



présentes dans le matériau. C'est une technique quantitative régie par la loi de Beer-Lambert.

Méthode

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Cette technique présente des avantages inhérents par rapport à la spectroscopie dispersive :

- en IRTF, toutes les fréquences de la radiation IR émise sont reçues par le détecteur simultanément. Au contraire, dans les spectromètres classiques, le spectre est enregistré en mesurant l'intensité pour chaque nombre d'onde sélectionné par le monochromateur. L'enregistrement d'un spectre est donc beaucoup plus rapide en IRTF.
- Les ouvertures des faisceaux utilisés en IRTF sont plus larges que celles permises par l'emploi d'un monochromateur. L'intensité reçue par le détecteur est donc supérieure, ce qui améliore le rapport signal/bruit.

Compte tenu de ces deux propriétés de l'IRTF, il est possible d'enregistrer l'ensemble du spectre IR ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) en 20 ms environ avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Les nombres d'onde auxquels l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

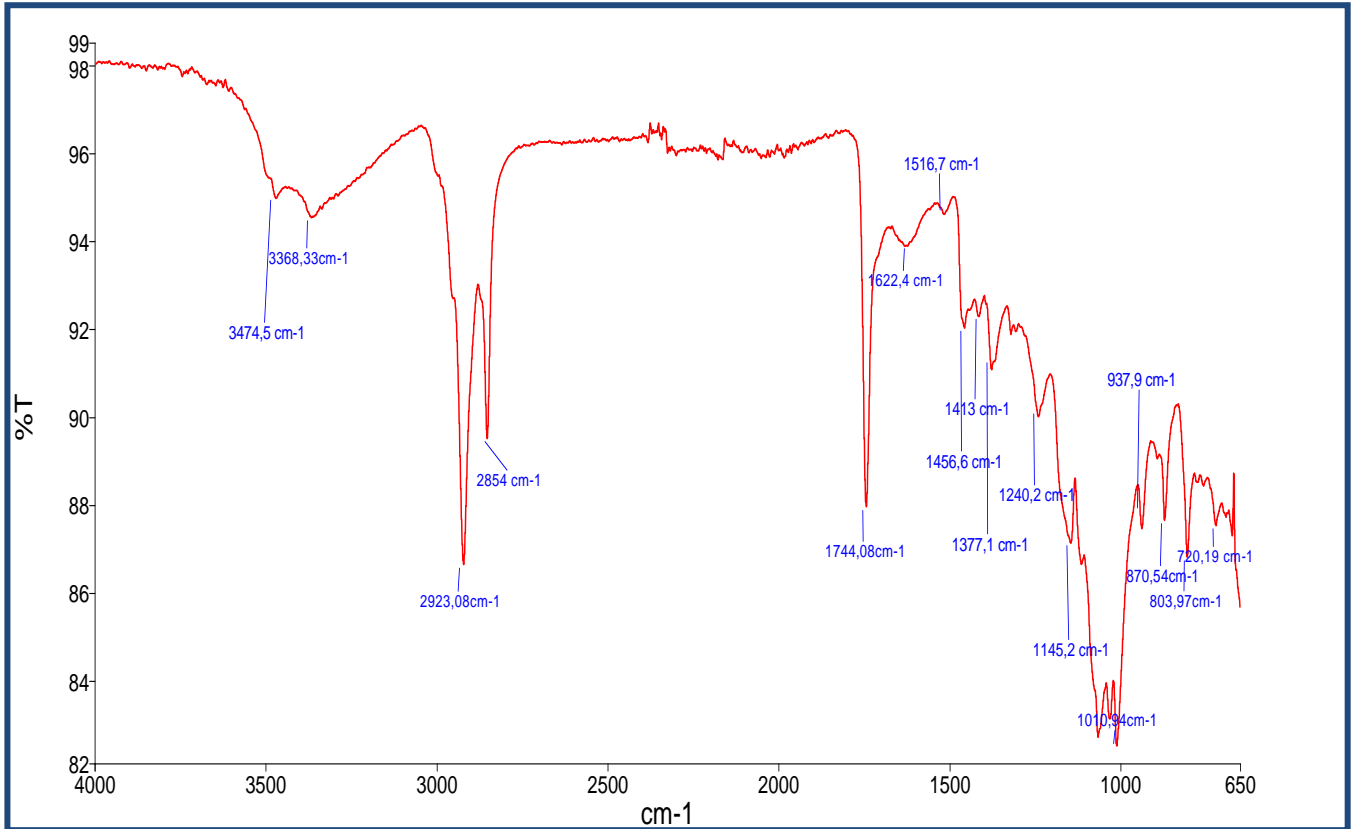
L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

En évaluant l'aire d'une bande de vibration on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons. De même si on a une composition constante il est possible d'avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue, il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

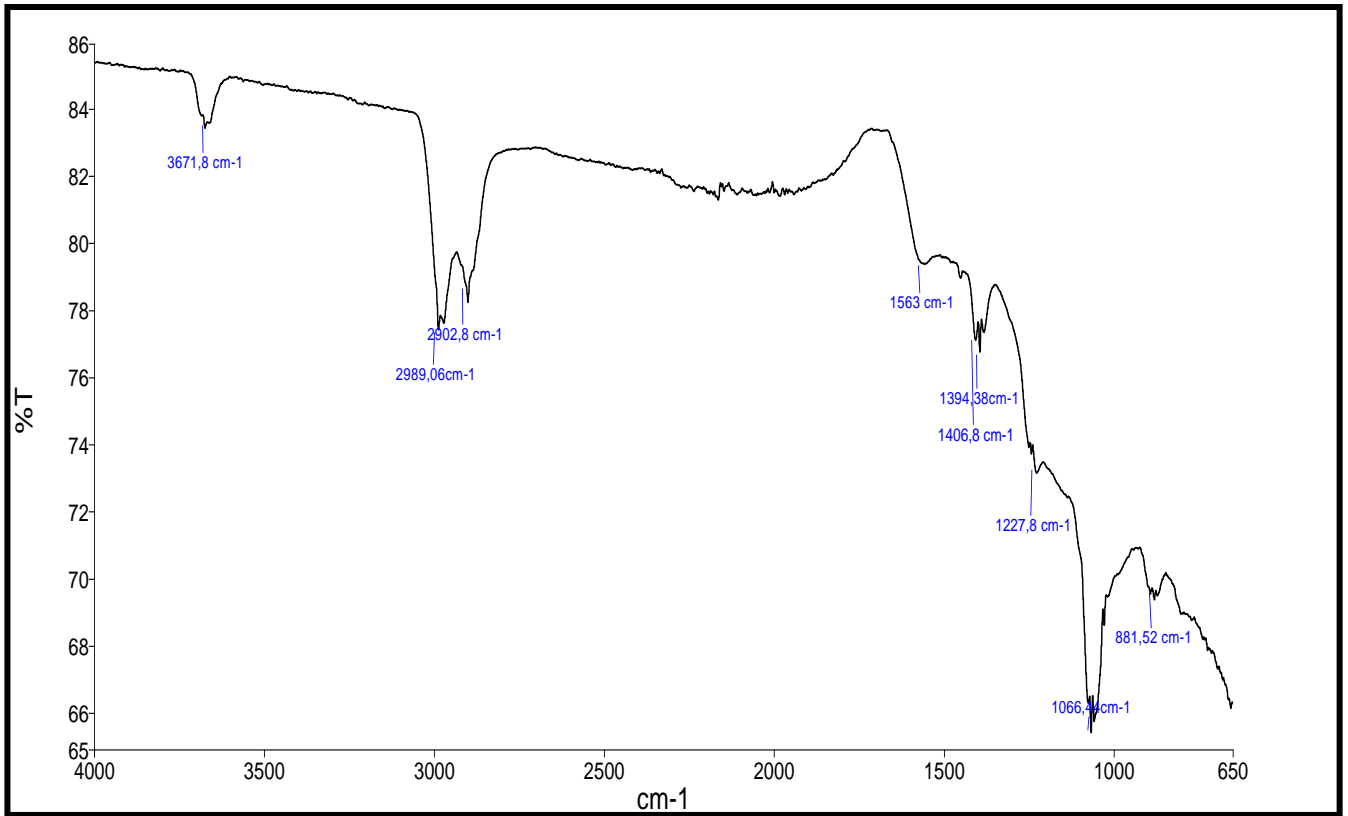


Au cours de notre étude la spectrométrie FTIR nous permettra d'identifier les fonctions présentes avant et après l'activation de (PND).

Résultats et interprétations



IV.11 Spectre FTIR de la PND



IV.12 Spectre de charbon activé

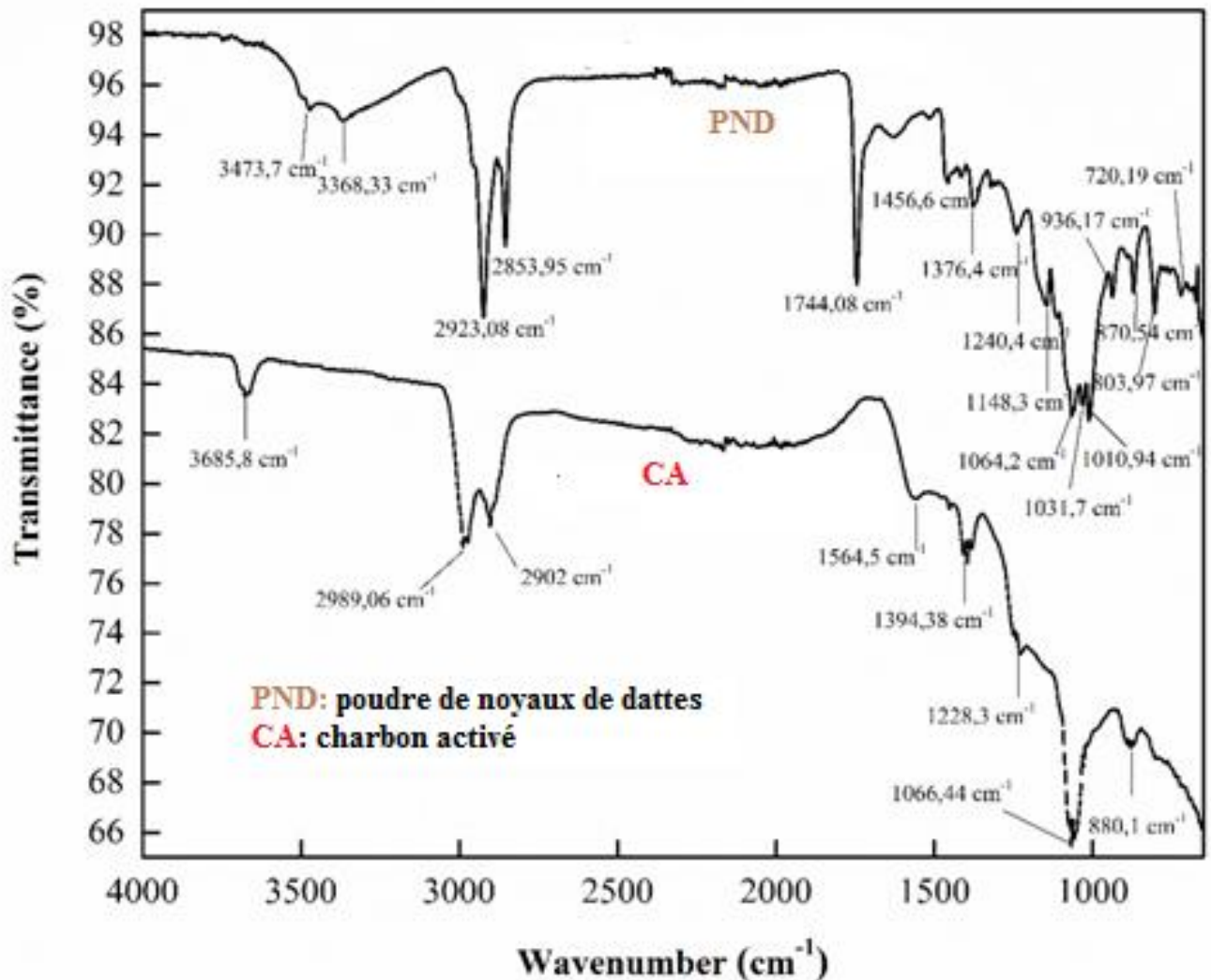


Figure IV.13: Spectre FTIR des adsorbants (charbon activé et PND)

- Les pics forts, qui apparaissent à 3685,8, 3473,7 et 3368,33 cm^{-1} , sont attribués à des groupes OH liés (alcools, phénols et acides carboxyliques) (Belala et al 2011) (Abbas, A. F. & Ahmed 2016; El Messaoudi, N., El Khomri, M. 2016) .
- Les pics entre 2 989 cm^{-1} et 2 853 cm^{-1} correspondent aux C-H (alcanes) (Abbas, A. F. & Ahmed 2016; El Messaoudi, N., El Khomri, M. 2016).
- Le pic à 1744,08 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'étirement du C=O des acides carboxyliques du xylane présents dans les hémicelluloses (P. & Baird 2005) (Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias 2008; El Messaoudi, N., El Khomri, M. 2016)
- Bandes à 1564,5 et 1456,6 cm^{-1} attribuées à la déformation C=C (aromatique de la lignine) (El Messaoudi, N., El Khomri, M. 2016).



- La vibration à 1394,38, 1376,4, 1240,4 et 1228,3 cm^{-1} attribuée aux groupes méthoxy-C-O de la lignine (Al-ghouti, M. A. 2010; El Messaoudi, N., El Khomri, M. 2016).
- La bande à 1148,3 cm^{-1} correspond à C-O (alcools, acides carboxyliques, esters, éthers) (Abbas, A. F. & Ahmed 2016; El Messaoudi, N., El Khomri, M. 2016).
- Des bandes d'environ 1064 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation S-O (E. N. & Froudakis 2015) (El Messaoudi, N., El Khomri, M. 2016).
- Les pics entre 1010 cm^{-1} et 936 cm^{-1} correspondent aux liaisons C-O-C de la cellulose (Sain, M. & Panthapulakkal 2006; Al-ghouti, M. A. 2010; El Messaoudi, N., El Khomri, M. 2016).
- Les pics à 870,54 cm^{-1} et 880,1 cm^{-1} correspondent à la déformation C-H en cellulose (Sain, M. & Panthapulakkal 2006; Al-ghouti, M. A. 2010).
- La bande à 720,19 cm^{-1} est attribuée au C-X (halogénure d'alkyle) (Abbas, A. F. & Ahmed 2016).
- Les principaux groupes présents dans les noyaux de dattes avant l'activation sont les groupes carbonyle et hydroxyle également présents dans la biomasse cellulosique (Abbas et Ahmed 2016). En comparant les deux spectres FTIR de noyaux de dattes et charbon activé, nous avons constaté qu'après activation diverses fonctions ont disparu, telles que: O-H, C=O, C-O-C, C-X.

IV.7.7 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Principe

Par microscopie à balayage (MEB), nous avons pu observer la surface externe des deux adsorbants.

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier (figure IV.8).

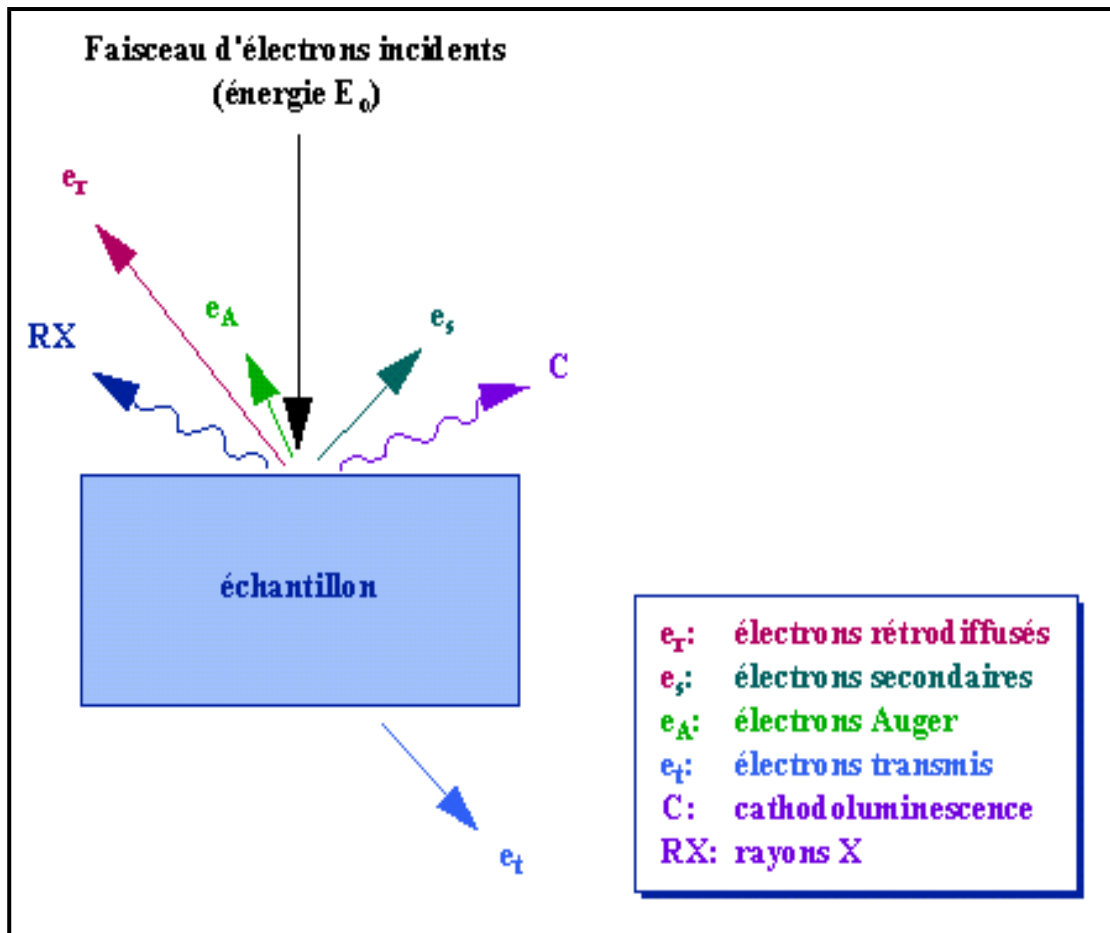
Méthode



Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires)(Faerber 2004).

Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique (« sputtering ») sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques [Guillaumin (1980) ; (Mimanne 2012)].

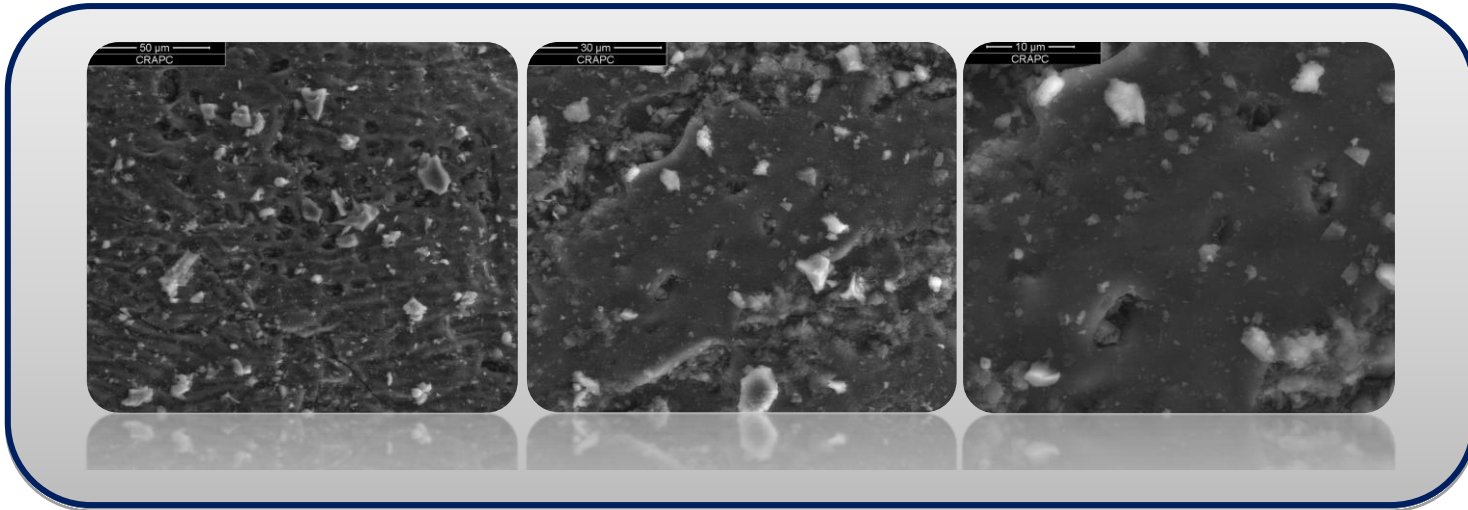
Lorsque le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétrodiffusés ; ces derniers serviront à construire l'image de la surface grâce aux détecteurs. L'impact du faisceau avec l'échantillon entraîne aussi d'autres types d'émission comme l'émission de rayons X et l'émission d'électrons Auger. Ces émissions permettent une analyse élémentaire qualitative de l'échantillon. L'ensemble des interactions est représenté sur la figure **IV.8**(Mimanne 2012).



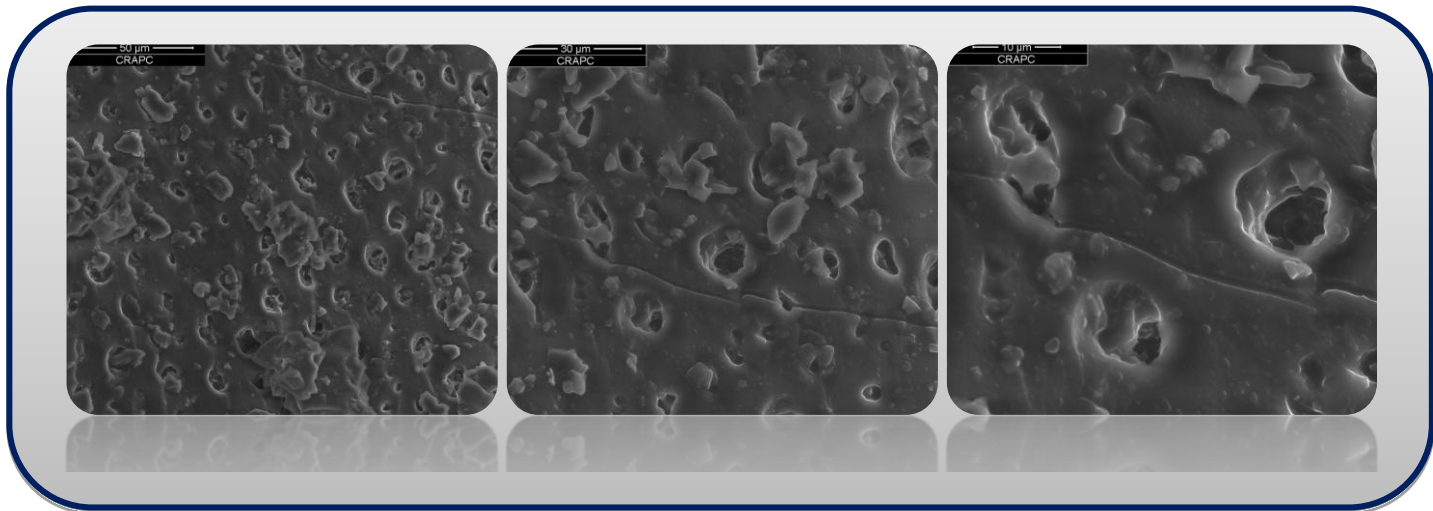
FigureIV.14: Représentation de l'interaction entre faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon en MEB

Résultats

La poudre de noyaux de dattes ainsi que le charbon activé avant et après adsorption du colorant sous forme de poudre ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), montrés sur les **figures (IV.9) ;(IV.10) ;(IV.11)**.



FigureIV.15: Images du MEB des Noyaux de Dattes Naturels



FigureIV.16 : Images du MEB du charbon activé

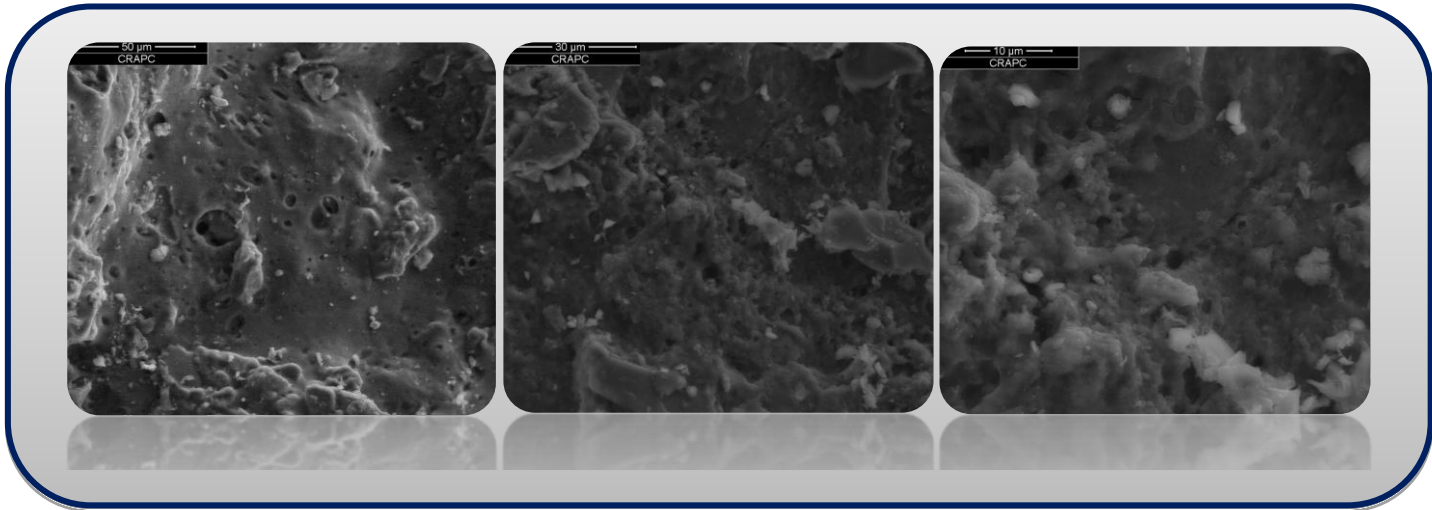


Figure IV.17: Images du MEB du charbon activé après adsorption

Sur la base des résultats de l'imagerie avec l'utilisation du MEB, une influence significative de l'activation sur le développement des structures poreuses peuvent être observées.

D'après l'image MEB (**figure IV.9**) des noyaux de dattes naturels on remarque une surface poreuse d'un bon adsorbant qui reste à élucider par la suite de la recherche.

La structure morphologique du CA déterminée par le MEB a révélé la présence de pores sur la micrographie, comme le montre la (**figure IV.10**).

La (**figure IV.11**) qui correspond à celle du charbon activé examiné après adsorption indique clairement la fixation des molécules de colorant sur sa surface.

IV.7.8 Mesures texturales (BET)

Principe

La structure poreuse de matériaux solides a été déterminée par différentes méthodes d'adsorption physique [Ryu (2000)]. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts. La surface spécifique peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller



(B.E.T.) [Brunauer et al (1938)]. Cette méthode repose sur les phénomènes d'adsorption résultant de l'attraction de molécules de gaz à la surface du solide. Le phénomène d'adsorption atteint rapidement un équilibre, mais dans d'autres cas (solides microporeux) cet équilibre peut se prolonger sur des temps très longs car la taille des micropores est du même ordre de grandeur que celui des molécules de gaz [Freeman et al (1993) (1995)]. Tous ces paramètres (surface spécifique, volume poreux, diamètre des pores) peuvent être déterminés à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'un gaz sur un solide [(Lecloux1971) ;(Mimanne 2012)].

Méthode

La méthode dite BET repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses:

- La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

L'équation BET est utilisée en pratique afin de déterminer la surface spécifique des adsorbants sous sa forme linéaire :

$$\frac{p}{V_{ads}(p^0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{c-1}{v_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p^0} \quad \text{Équation 7}$$

Avec :

V_{ads} : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression p

p^0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience

v_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant

$$c = e^{\frac{E_1 - E_L}{R.T}}$$



c : constante caractéristique du système gaz-solide avec :

E₁: chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

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

R: constante des gaz parfaits

T: température absolue

Suivant les valeurs de c et de v_m introduites, on obtient les isothermes d'adsorption.

Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0.05 et 0.1) où les courbes théoriques et pratiques concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide).

D'après la relation (6), on reporte graphiquement les valeurs de $\left[\frac{p}{V_{ads}(p^0 - p)} \right]$ en fonction de p/p°. On obtient une droite de type $y = \alpha \cdot x + \beta$, avec $\alpha = \frac{c - 1}{v_m \cdot c}$ et $\beta = \frac{1}{v_m \cdot c}$. On peut alors

déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite v_m etc ($v_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$ et $c = \frac{1}{\beta \cdot v_m}$). Connaissant v_m, on peut alors déterminer la surface spécifique S_{BET} avec la relation (7)[(Bechki 2019); (Mimanne 2012)] :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{v_m \cdot N}{V_M} \text{ Équation 8}$$

Avec :

σ: surface occupée par une molécule de vapeur

N: Nombre d'Avogadro (6,025.10²³)

V_M : volume molaire (22,4 L.mol⁻¹ pour les gaz parfaits)

Si le gaz utilisé est l'azote, à 77K, σ = 16,2 Å², et la relation devient S_{BET} = 4,37.v_m.



Les molécules d'eau et de dioxyde de carbone contenues dans la structure poreuse de l'échantillon ont été éliminées par dégazage sous vide à une température fixée pendant un temps défini. L'échantillon est placé sur le portoir, puis immergé dans un bain d'azote liquide (réfrigération). L'isotherme d'adsorption est obtenue par l'introduction séquentielle de quantités connues d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77K) et sous pression atmosphérique ; on détermine alors la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre.

Les courbes d'adsorption-désorption ont été obtenues au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) sur un appareil ASAP 2010 V5.0. Le dégazage s'est fait sous vide à la température ambiante 50 °C pendant 2 heures est à 350 °C pendant 4 heures. L'échantillon est placé sur le portoir, puis immergé dans un bain d'azote liquide (réfrigération). L'isotherme d'adsorption est obtenue par l'introduction séquentielle de quantités connues d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) et sous pression atmosphérique. La quantité de gaz adsorbée est déterminée en fonction de la pression d'équilibre. Le calcul de la surface spécifique est effectué selon la méthode BET.

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K sur les deux adsorbants sont représentées sur la *figure IV.12(a), IV.12(b)*.

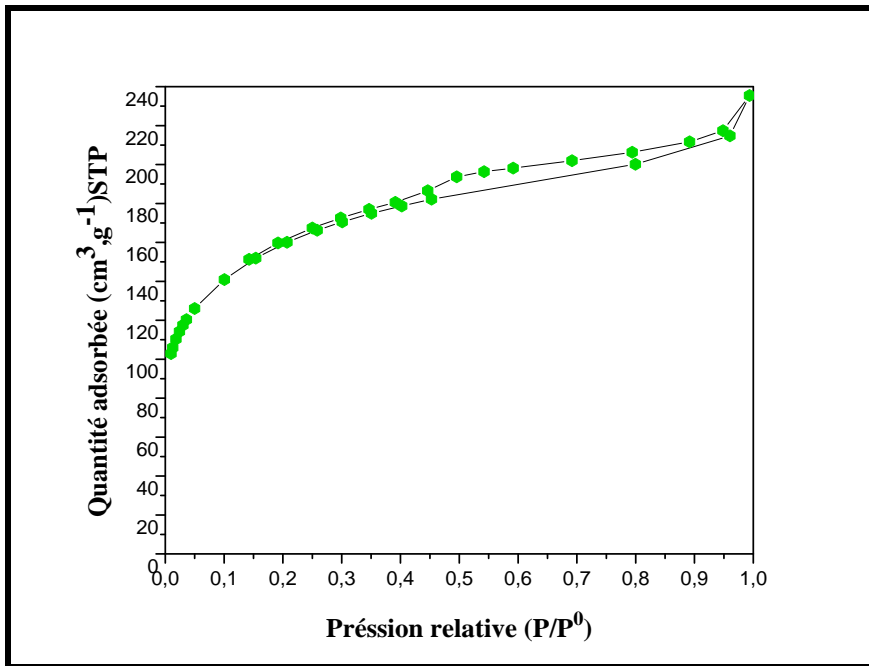
$$\frac{p}{V_{ads}(p^0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{c - 1}{v_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p^0} \quad \text{Équation 9}$$

On détermine la surface spécifique par la méthode BET en reportant sur un graphe sur les figures (IV.12) et (IV.13). Les valeurs du premier membre de l'équation BET $\frac{p}{V_{ads}(p^0 - p)}$ en fonction de p/p^0

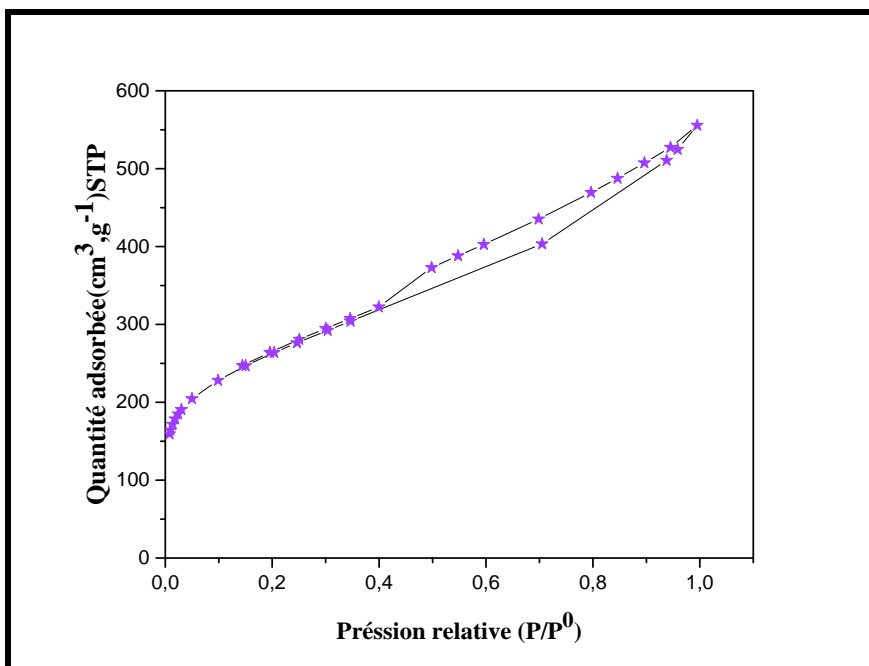
On obtient une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine β permettant de déterminer les constantes v_m et c , et donc la surface spécifique comme nous l'avons décrit précédemment [(Mimanne 2012); (Mamane et al. 2016)].



Résultats et interprétations



FigureIV.18: Courbe d'adsorption-désorption de l'azote à 77°K sur la PND



FigureIV.19: Courbe d'adsorption-Désorption de l'azote à 77°K sue le charbon activé



L'adsorption- désorption d'azote sur les matériaux est illustrée les **figures(IV.12) et(IV.13)**. L'isotherme ressemble à un intermédiaire entre le type IV et légèrement au type I conformément à la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA). La boucle d'hystérésis qui apparaît à des pressions relatives élevées suggère que le matériau a une structure mixte : microporeuse et mésoporeuse(Güzel et al. 2015).

Tableau IV-3 :Résultats d'analyses de la PND et charbon activé par la méthode de BET

Paramètre	PND	Charbon activé
Surface spécifique (m²/g)	576.87	942
Volume des pores (cm³.g⁻¹)	0.334	0.504
Taille des pores (nm)	50.3	2.14

Les résultats regroupés dans le(**tableau IV-3**)indiquent que la surface spécifique du charbon activée st plus élevée que celle de PND. Ceci est dû à l'activation chimique qui a un grand effet sur les propriétés texturale des adsorbants, donc les processus d'activation et de modification des noyaux de dattes ont été bien réalisés.

La différence de la taille des pores affecte la capacité d'adsorption des molécules de tailles et de formes différentes, et c'est également l'un des critères par lesquels ce matériau est peut être sélectionné pour une application particulière. Selon la classification adoptée par IUPAC (Sing, 1983), les pores de l'adsorbant sont classés en trois groupes: micropores (taille <2 nm), mésopores (2–50 nm),et macropores (>50 nm)(Güzel et al. 2015).

Donc on peut dire que la PND est un matériau qui est macroporeux et le charbon activé est un matériau mésoporeux et ils peuvent être d'excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille(Benamraoui 2014).



IV.7.9 pH du point de charge zéro

Principe

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (Abdelbaki 2010).

Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau adsorbant et de connaître selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Le caractère acide ou basique d'une surface est exprimé par son point isoélectrique. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide et vice versa. Si le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ alors la charge nette est positive Si le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ alors la charge nette est négative (Sequetto et al. 2016).

Méthode

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

Les **figures (IV.14) et (IV.15)** donnent $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$. La valeur de pH_{pzc} résulte de l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses (Altenor et al. 2009).

Résultats et interprétations

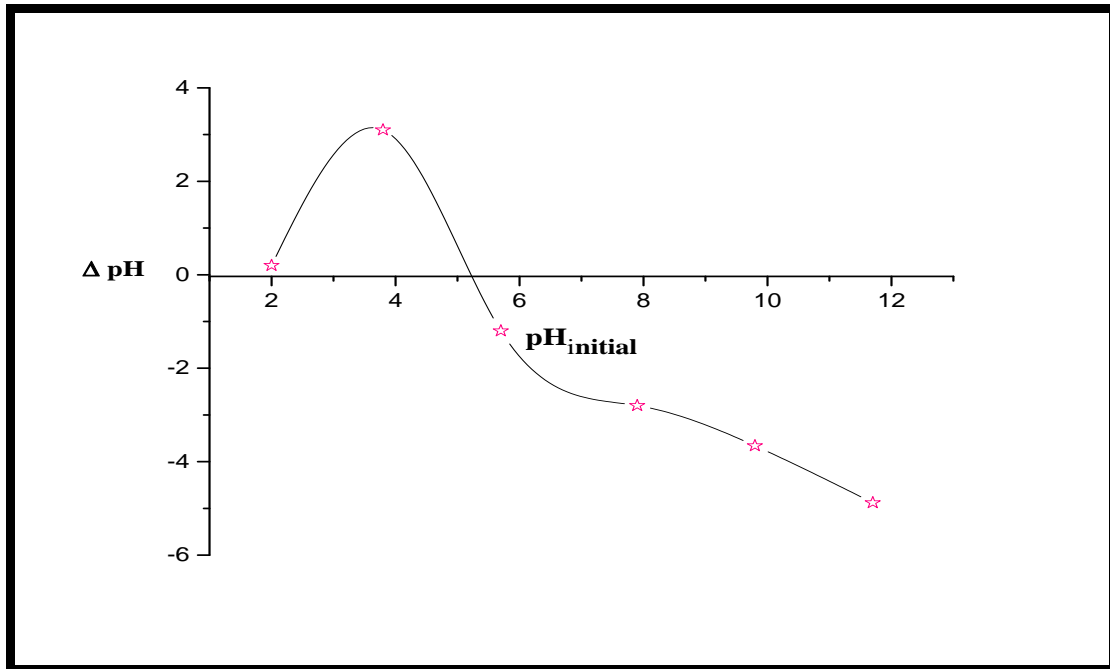
Ayant déterminé la valeur du pH_{pzc} des deux adsorbants PND ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 5.2$) et charbon activé ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 2.59$) il semble claire que les deux matériaux ont un caractère acide.

La surface de PND est chargée positivement à pH inférieur à 5.2 et chargée négativement à un pH supérieur à 5.2. Par conséquent, dans le milieu acide, PND peut devenir chargé positivement et la formation d'une double couche électrique modifie sa polarité, donc l'adsorption des deux colorants utilisés (Bemacid rouge-Bemacid bleu) chargés négativement augmente [(Njoku, Foo, and Hameed 2013) ; (Harrache et al. 2019)].



Donc aux $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ la surface de charbon activé est chargée positivement et aux $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ surface est chargée négativement.

Aux $\text{pH} < 2.5$ la surface est chargée positivement, ce qui devrait favoriser le taux d'adsorption puisque les deux colorants utilisés (Bemacid rouge-Bemacid bleu) sont chargés négativement. Donc nous pouvons prédire que l'adsorption des deux colorants par le charbon activé sera favorable aux pH très acides et inférieur à 2.5.



FigureIV.20: Détermination des points de charges zéro de Poudre de noyaux de dattes

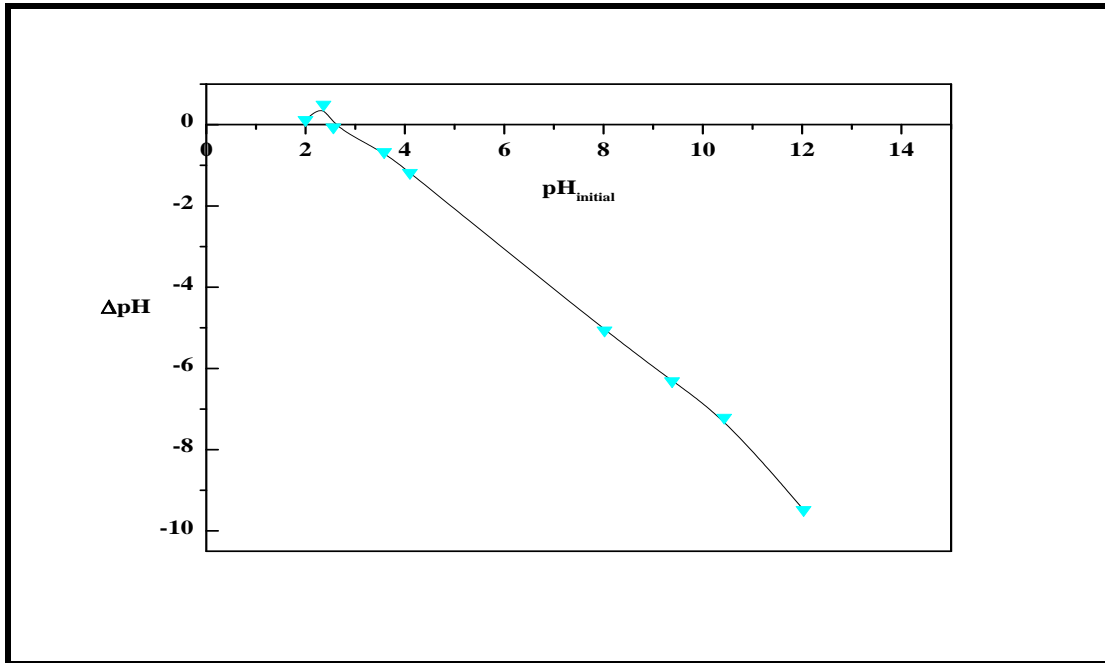


Figure IV.21: Détermination des points de charges zéro de charbon activé

IV.7.10 Diffraction des rayons X

Principe

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière (Bouchaala 2017).

Méthode

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X (Bouchaala 2017).



Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (9)$$

Avec :

d : distance interréticulaire en hkl, la distance entre deux plans cristallographiques ;

θ : angle d'incidence des Rayons X ;

n : ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

Résultats et interprétations

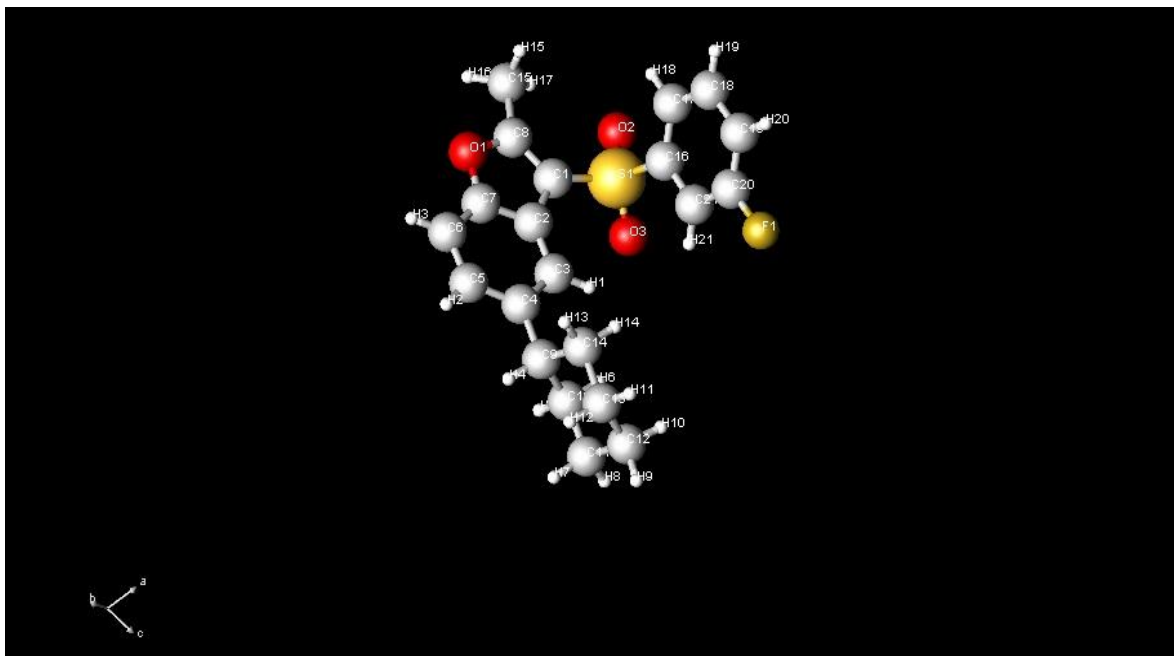
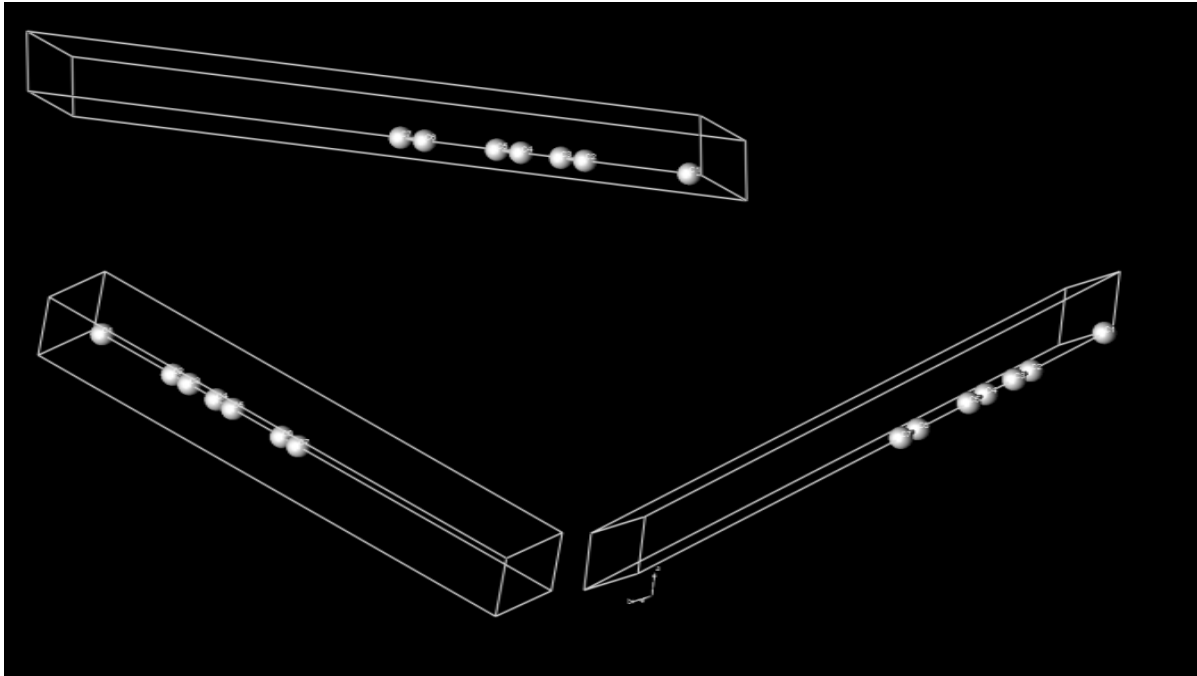
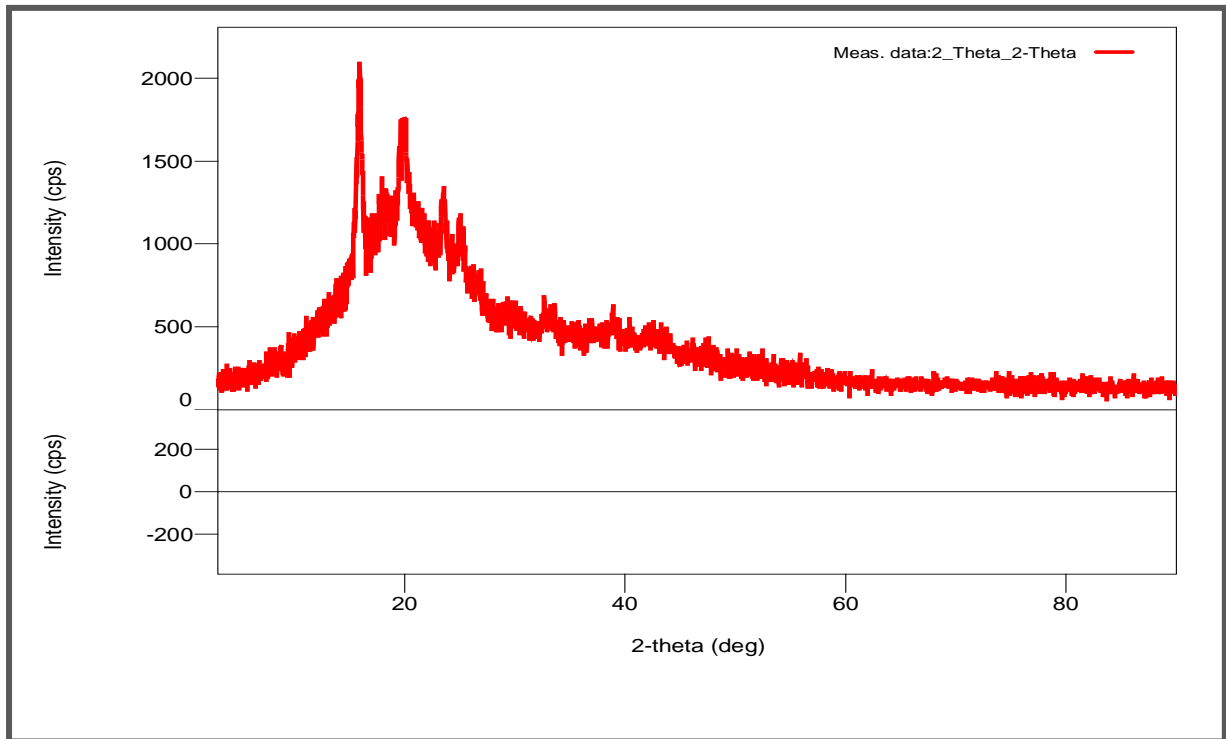


Figure IV.22: Caractérisation de la PND par DRX



FigureIV.23: Caractérisation du charbon activé par DRX



FigureIV.24: Diagramme de diffraction des rayons X de la PND

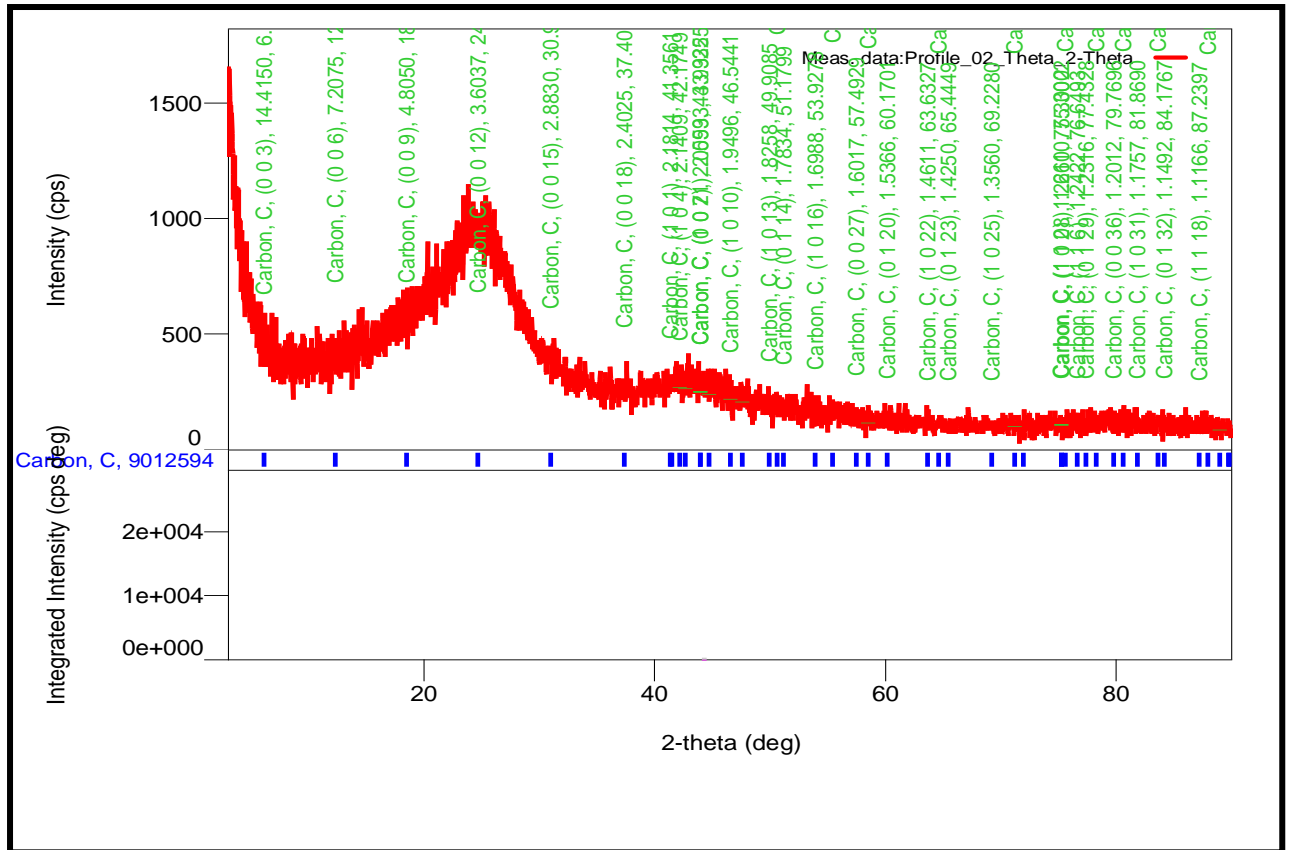


Figure IV.25: Diagramme de diffraction de rayon X de charbon activé

La DRX nous montre qu'après l'activation des noyaux de dattes il y'a eu une disparition de toutes les molécules et les atomes sauf le carbone (figure IV.16) ; (figure IV.17), ce qui nous garantit la bonne qualité du charbon obtenu à base de noyaux de dattes.

Les figures (IV.18) et(IV.19)montrent en générale une structure amorphe des deux matériaux et une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 10 à 43°.

Le diagramme de diffraction de la figure(IV.18) présente un pic à 22° qui est attribué à la présence de la cellulose native présente dans la composition de noyaux de datte.

Les diagrammes de diffraction de charbon activé figure (IV.19) montre une certaine allure et présente le pic intense de diffraction à 25 ° qui est attribué à la présence du carbone / graphite (Djilani, R. Zaghdoudi, A.2012).

Un petit pic à 43° sur la figure (IV.19) est attribué à la présence de l'hémicellulose déshydratée, l'apparition de ce pic montre que le processus d'activation a été bien réalisé(Djilani, R. Zaghdoudi, A.2012).



Références

- . Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Adv. 1998. . “ Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Adv. Colloid Interface Sci., 1998, 76, 271.” *Colloid Interface Sci* 271: 71.
- A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M. Azzi, H. Delmas. 2007.
“Electrocoagulation/Electroflotation in an External-Loop Airlift Reactor-Application to the Decolorization of Textile Dye Wastewater : A Case Study, Chem.” *Chem. Eng. Proc. In Press*.
- Abbas, A. F. & Ahmed, M.J. 2016. “Mesoporous Activated Carbon from Date Stones (Phoenix Dactylifera L.) by One-Step Microwave Assisted K₂CO₃ Pyrolysis.” *J. Water Process Eng.* 9, 201–207.
- Abdelbaki, Reffas. 2010. “Étude De L’ Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café.” *Development* 134 (4): 635–46.
- Ahmed M. J. Dhedan S. K. 2012. “Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of Methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes-Based Activated Carbons.” *Fluid Phase Equilibria*, Pp.317 -914.
- Ahmed, Muthanna J. 2016a. “Preparation of Activated Carbons from Date (Phoenix Dactylifera L.) Palm Stones and Application for Wastewater Treatments: Review.” *Process Safety and Environmental Protection* 102: 168–82.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.010>.
- . 2016b. “Preparation of Activated Carbons from Date (Phoenix Dactylifera L.) Palm Stones and Application for Wastewater Treatments: Review.” *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.010>.
- Akmil-bas, Canan, and Eda Köseog. 2015. “Preparation , Structural Evaluation and Adsorptive Properties of Activated Carbon from Agricultural Waste Biomass” 26: 811–18. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.02.006>.
- Al-ghouti, M. A., et al. 2010. “Adsorption Mechanisms of Removing Heavy Metals and



- Dyes from Aqueous Solution Using Date Pits Solid Adsorbent.” *J. Hazard. Mater.* 176, 510–520.
- Ali Gundogdu, Celal Duran, H Basri Senturk, Mustafa Soylak, Mustafa Imamoglu, and Yunus Onal. 2013. “Physicochemical Characteristics of a Novel Activated Carbon Produced from Tea Industry Waste.” *Analytical and Applied Pyrolysis*, 104: 249–59.
- Alinker, R., Clarke, E.A. 1980. “The Ecology and Toxicology of Synthetic Organic Pigments.” *Pergamon Press Ltd*, 9, 595–609.
- Allam., BOUCIF Assia Epouse. 2009. ““ Etude de La Co-Adsorption de Deux Pesticides (Diuron et Métribuzine) Sur Un Charbon Actif En Poudre.””
- ALLEN S.J., Q. GAN, R. MATTHEWS et P.A. JOHNSON. 2005. “Kinetic Modeling of the Adsorption of Basic Dyes by Kudzu.” *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 286: 101–9.
- Altenor, Sandro, Betty Carene, Evens Emmanuel, Jacques Lambert, Jean-jacques Ehrhardt, and Sarra Gaspard. 2009. “Adsorption Studies of Methylene Blue and Phenol onto Vetiver Roots Activated Carbon Prepared by Chemical Activation” 165: 1029–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.133>.
- Anirudhan T.S., Radhakrishnan P.G., Tha. 2008. “No Title.” *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40 702-709.
- Ararem, F. 2010. “Synthèse et Caractérisation de Biopolymères Application Au Piégeage de Colorants.”
- Assia, BOUCIF. 2009. ““ Etude de La Co-Adsorption de Deux Pesticides (Diuron et Métribuzine) Sur Un Charbon Actif En Poudre.” thèse de Magister en Génie de l’Environnement Ecole Nationale Supérieure Polytechnique.
- Aziri, Sabrina. 2012. “Étude de l’adsorption Du Nickel Par Des Biosorbants.” thèse de Magister en chimie de l’Environnement université Tizi-Ouzou.
- Azizah Shaaban, Sian-Meng Se, Imran Mohd Ibrahim, and Qumrul Ahsan. 2015. “Preparation of Rubber Wood Sawdust-Based Activated Carbon and Its Use as a Filler of Polyurethane Matrix Composites for Microwave Absorption.” *New Carbon Materials*.



- Bechki, Mohammed Khaled. 2019. "Préparation et Caractérisation Du Charbon Actif à Partir Des Noyaux Du Palmier Dattier et Des Coquilles Des Noix."
- Belala et al. 2011. "Biosorption of Basic Dye from Aqueous Solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *DES 271*, 80–87." *DES 271*, 80–87.
- Benamraoui, Faouzia. 2014. "Elimination Des Colorants Cationiques Par Des Charbons Actifs Synthétisés à Partir Des Résidus de l'agriculture." *Magister*, 103.
<http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/473>.
- Benarima Abd El Hakim, Kouadri Moulay Rachid. 2017. "Préparation et Caractérisation d'Un Charbon Actif à Partir de Coquilles d'œufs." *UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA*.
- Benhamed, Imane. 2015. "Amélioration Par Ajout d'un Métal de Transition de La Régénération in Situ d'un Charbon Actif Par Oxydation Catalytique." École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse.
- Bezema. n.d. "Www.Bezema.Com." Bezema.
- Blanchard G., Maunaye M., Martin G. 1984. "No Title." *Water Research* 18: 1501–7.
- Bonilla-Petriciolet., Virginia Hernández-Montoya and Adrian. 2012. "Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon : Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment."
- Bouchaala, Nader. 2017. "Etude Des Propriétés Structurale et Physico- Chimique Des Systèmes Nd-Fe-Co Soutenue."
- Boudia, Rabia, Goussef Mimanne, Karim Benhabib, and Laurence Pirault-Roy. 2019. "Preparation of Mesoporous Activated Carbon from Date Stones for the Adsorption of Bemacid Red." *Water Science and Technology* 79 (7).
<https://doi.org/10.2166/wst.2019.135>.
- Boukary, Sawadogo. 2019. "Traitement Des Eaux Usées Industrielles Par Des Procédés Membranaires Sous Climat Sahélien : Cas Des Eaux Usées de Brasserie Au Burkina Faso Boukary Sawadogo To Cite This Version : HAL Id : Tel-02071743," 177p.
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02071743>.



- Boukrah, Hafida. 2008. "Etude Comparative de l'adsorption Des Ions Plomb Sur Différents Adsorbants." Université Du 20 Août 1955 Skikda.
- Brunauer, Emmet et Teller. 1938. "No Title."
- CEFIC. 1998. "Test_method_for_Activated_Carbon_86.Pdf."
- CHAOUCH, Noura. 2014. "Utilisation Des Sous-Produits Du Palmier Dattier Dans Le Traitement Physico-Chimique Des Eaux Polluées."
- Colin A. 2005. *Encyclopedia of 20th Century Technology*.
- Combes, R.D., Haveland-Smith, R.B. 1998. "A Review of the Genotoxicity of Food, Drug, and Cosmetic Colour and Other Azo, Triphenylmethane and Xanthene Dyes." *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*.
- Crowell, A.D. 1997. "Evaluation of Inorganic Adsorbents for the Removal of Problematic Textile Dyes and Pesticides,." *Water Sci. Technol.*, 173–80.
- Daoud, Mounir, Oumessaâd Benturki, Zoubida Kecira, Pierre Girods, and André Donnot. 2017. "Removal of Reactive Dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbons Prepared from Date Palm Rachis and Jujube Stones." *Journal of Molecular Liquids* 243: 799–809.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.093>.
- Dhidan, Samar K. 2012. "REMOVAL OF PHENOLIC COMPUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSOPTION ONTO ACTIVTED CARBONS PREPARED FROM DATE STONES BY CHEMICAL ACTIVATION WITH FeCl 3." *Journal of Engineering*. <https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=24325>.
- Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. 2012. "Elimination of Organic Micropollutants by Adsorption on Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste." *Chem. Engin. J.* 189-190 203-212.
- Djilani, Chahrazed, Rachida Zaghdoudi, Fayçal Djazi, and Bachir Bouchekima. 2015. "Adsorption of Dyes on Activated Carbon Prepared from Apricot Stones and Commercial Activated Carbon" 000: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.025>.
- Donze, J.J. 1988. *Colorants Textiles*,. Donze, J.J., 1988. *Colorants Textiles, Techniques de*



l'ingénieur, Vol. K2, NoK350, Paris.

Dubinin.M.M. 1966. "No Title" 2: 51.

E. N. & Froudakis, G. E. Kyzas G. Z. Siafaka P. I. Bikiaris D. N. Koukaras. 2015.

"Alternative Use of Cross-Linked Polyallylamine (Known as Sevelamer Pharmaceutical Compound) as Biosorbent." *Journal of Colloid and Interface Science.*

ERRAIS, Emna. 2011. "Réactivité de Surface d'argiles Naturelles Etude de l'adsorption de Colorants Anioniques." thèse de doctorat université Strasbourg.

F.Eddiline : 1998. "L'épuration Physico Chimique Des Eaux."

Faerber. 2004. *Microscopie Électronique à Balayage Microanalyse X Par Sonde Électronique.*

Fouad, Mekhalef Benhafsa. 2019. "Fixation de Certaines Molécules Organiques Polluantes des Eaux (Colorant Victoria Bleu Basique) Par Divers Adsorbants." Djilali Liabes.Sidi Bel-Abbes.

Freundlich H., Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft. 1909. "Freundlich H., Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft ,Leipzig, Germany, (1909)."

GAMAL A.M., S.A. ABO FARHA, H.B. SALLAM, G.E.A. MAHMOUD et. 2010.

"Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Reactive Dyes Adsorption onto Cotton Fiber." *Nature and Sci.*

Goyal, Roop Chand Bansal and Meenakshi. 2005. "Activated Carbon Adsorption." *CRC Press.*

Guedidi, Hanen, and Ben Slama. 2016. "Préparation et Modification de Carbones Activés Pour l' Adsorption de Polluants Organiques Émergents : Molécules Pharmaceutiques et Liquides Ioniques Hanen Guedidi To Cite This Version : HAL Id : Tel-01407242 Préparation et Modification de Carbones Activ."

Guillemonat, A., Traynard, C.J. 1970. *Chimie Organique, Tome 2.*

Guivarch, Elodie Zawlotzki. 2004. "Traitement Des Polluants Organiques En Milieux Aqueux Par Procédé Electrochimique d'oxydation Avancée "Electro-Fenton" Application à La Minéralisation Des Colorants Synthétiques» Thèse de Doctorat."



- Güzel, Fuat, Hasan Sayılı, Gülbahar Akkaya Sayılı, and Filiz Koyuncu. 2015. "New Low-Cost Nanoporous Carbonaceous Adsorbent Developed from Carob (*Ceratonia Siliqua*) Processing Industry Waste for the Adsorption of Anionic Textile Dye: Characterization, Equilibrium and Kinetic Modeling." *Journal of Molecular Liquids* 206: 244–55. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.037>.
- Harrache, Zahia, Moussa Abbas, Tounsia Aksil, and Mohamed Trari. 2019. "Thermodynamic and Kinetics Studies on Adsorption of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Activated Carbon." *Microchemical Journal* 144 (January): 180–89. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.004>.
- Harris, A. Burian, S. Duber. 2000. "No Title." *Phil. Mag*, 83–88.
- Harris, Z. Liu, K. Suenaga. 2008. "P.J.F. Harris, Z. Liu, K. Suenaga, J. Phys.: Condens. Matter, 2008, 20, 362201. [65]." , *J. PhysCondens. Matter*.
- Harris, Crit. Rev. 2005. "No Title." *Solid State Mater. Sci*.
- Hazourli, S., M. Ziati, A. Hazourli, and M. Cherifi. 2007. "Valorisation d ' Un Résidu Naturel Ligno- Cellulosique En Charbon Actif-Exemple Des Noyaux de Dattes." *Revue Des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen 07* (January 2007): 187–92.
- Hazzaa, Riham, and Mohamed Hussein. 2015. "Adsorption of Cationic Dye from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Olive Stones." *Environmental Technology & Innovation*. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.04.002>.
- HILLEL, Maiza. 2009. "Modélisation Des Cinétiques d'adsorption Dans Le Cas Du Phénol et Du Bleu de Méthyle Sur Le Charbon Actif En Grain." Ecole Nationale Supérieur Polytechnique.
- Hossain, Mohammad Zakir, Mostafa I. Waly, Vandita Singh, Venitia Sequeira, and Mohammad Shafur Rahman. 2014. "Chemical Composition of Date-Pits and Its Potential for Developing Value-Added Product - A Review." *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* 64 (4): 215–26. <https://doi.org/10.2478/pjfn-2013-0018>.
- Hunguer, K. 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Hunguer, K. , 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Pr*.
- IARC. 1982. "Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to



- Human. 'Some Industrial Chemicals and Dyestuffs'." *World Health Organization International Agency for Research on Cancer* 29.
- Iqbal., Heinrich Zollinger and A. 2003. *Color Chemistry : Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*.
- Jain, Akshay, Rajasekhar Balasubramanian, and M P Srinivasan. 2015. "Production of High Surface Area Mesoporous Activated Carbons from Waste Biomass Using Hydrogen Peroxide-Mediated Hydrothermal Treatment for Adsorption Applications." *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* 273: 622–29.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.111>.
- Kania. 2010. "Utilisations de Charbons Actifs Dans Des Procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et Des Procédés de Catalyse Dans l'eau."
- Kayser H., Wied. Ann. Der. 1881. *Wied. Ann. Der. Phys.*
- Kennedy L. J., Vijaya J.J., Kayalvizhi K., Sekaran G. 2007. "Chemical Engineering Journal," *Chemical Engineering Journal*, 132 279-287 132.
- Kumar A., Kumar S. n.d. "No Title." *Hazardous Materials* 147 155-16.
- Larbi Fatma. 2008. "Contribution à La Décoloration Des Eaux Résiduairees Textiles Par Des Argiles Naturelles." *Magister* 126 (0): 1–126.
- LEMLIKCHI W. 2012. "ELIMINATION DE LA POLLUTION DES EAUX INDUSTRIELLES PAR DIFFERENTS PROCEDES D'OXYDATION ET DE CO-PRECIPITATION."
- Li, Yin, Arun Meas, Shengdao Shan, Ruiqin Yang, and Xikun Gai. 2016. "Production and Optimization of Bamboo Hydrochars for Adsorption of Congo Red and 2-Naphthol." *Bioresource Technology* 207 (May): 379–86.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.012>.
- M. Molina- Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellès. 1996. "Development of Porosity in Combined Phosphoric Acid-Carbon Dioxide Activation." *Carbon*.
- Mamane, Ousmaila Sanda, Adamou Zanguina, Ibrahim Daou, Ibrahim Natatou, Journal De, and Société Ouest-africaine De Chimie. 2016. "Préparation et Caractérisation de



- Charbons Actifs à Base de Coques de Noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana,” 59–67.
- Mansour, Hedi Ben, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira, and Ridha Mosrati. 2012. “Les Colorants Textiles Sources de Contamination de l’eau : CRIBLAGE de La Toxicité et Des Méthodes de Traitement Textiles Dyes as a Source of Wastewater Contamination: Screening of the Toxicity and Treatment Methods.” *Revue Des Sciences de l’eau* 24 (3): 209. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- Mardini, AL. 2008. “Etude de l’adsorption Du Pesticide Bromacil Sur Charbon Actif En Poudre En Milieu Aqueux Effet Compétiteur Des Matières Organiques Naturelles,” 245. <http://theses.univ-poitiers.fr/2342/2008-Mardini-Fadi-Al-These.pdf>.
- Messaoudi, N., El Khomri, M., et al El. 2016. “E.” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 67, 244–253.
- Mimanne, Gousseem. 2012. “Adsorption d’un Composé Organique Tensioactif DBSA Sur Géomatériau Obtenu Par Association d’une Argile Calcique et d’un Charbon Actif.”
- Mioque, M., Combert Farnoux, C., Moskowitz. 1990. *Abrégé de Chimie Organique, Tome 2, Ed. Masson, Paris.*
- Mustafa Özdemir, Tamer Bolgaz, Cafer Saka, and Ömer , Sahin. 2011. “Preparation and Characterization of Activated Carbon from Cotton Stalks in a Two-Stage Process.” *Analytical and Applied Pyrolysis* 92: 171–75.
- Nabil, Mohammed, Muhammad Abbas, Ahmad Zaini, and Zainul Akmar. 2015. “International Biodeterioration & Biodegradation Preparation and Characterization of Activated Carbon from Pineapple Waste Biomass for Dye Removal.” *International Biodeterioration & Biodegradation*, 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.009>.
- Namane, A., A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, and A. Hellal. 2005. “Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon Made from Coffee Grounds by Chemical Activation with ZnCl₂ and H₃PO₄.” *Journal of Hazardous Materials* 119 (1–3): 189–94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.006>.
- Nesrine, NAIT MERZOUG. 2014. “L ’adsorption de Polluants Organiques,” 2013–14.
- Njoku, V. O., K. Y. Foo, and B. H. Hameed. 2013. “Microwave-Assisted Preparation of Pumpkin Seed Hull Activated Carbon and Its Application for the Adsorptive Removal



- of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid.” *Chemical Engineering Journal* 215–216: 383–88.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.068>.
- Nollet H., Roels M., Lutgen P., Van Deer Meeren P., Verstraete W. 2003. “Chemosphere.”
Chemosphere, 53 6 655-6.
- Ostreijko-Von. 1900. “Patents.”
- P. & Baird, M. S. Sun X. F. Xu F. Sun R. C. Fowler. 2005. “Characteristics of Degraded Cellulose Obtained from Steam- Exploded Wheat Straw.” *Carbohydrate Research* 340,97–106. *Tiwari*,.
- Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L. P. & Mazzocato. 2008. “Methylene Blue Biosorption from Aqueous Solutions by Yellow Passion Fruit Waste.” *J. Hazard. Mater.* 150, 703–712.
- Picard T., Cathalifaud – Feuillade G., Mazet M. and Vandensteendam C. 2000. “Cathodic Dissolution in the Electrocoagulation Process Using Aluminium Electrodes.”
Of Environment Monitoring 2, 77–80.
- Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M El. 2007. “El Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M., Ind. Engineering Chemistry Research, (2007) 46 4764-4771.” *Engineering Chemistry Research* 46: 4764-4771.
- Qu, Wenyuan, Tong Yuan, Guojun Yin, Shiai Xu, Qing Zhang, and Hongjun Su. 2019. “Effect of Properties of Activated Carbon on Malachite Green Adsorption.” *Fuel* 249 (August): 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.058>.
- R.K. Sani, U.C. Banerjee. 1999. “Enzyme and Microbial Tech.,” 433–37.
- Rahman, M M, M Awang, B S Mohosina, and B Y Kamaruzzaman. 2012. “Waste Palm Shell Converted to High Efficient Activated Carbon by Chemical Activation Method and Its Adsorption Capacity Tested by Water Filtration” 1 (January): 293–98.
<https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.03.048>.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam. 2003. “Removal of Dyes from an Artificial Textile Dye Effluent by Twoagricultural Waste Residues, Corncob and Barley Husk.” *Environment International*,.



- Sain, M. & Panthapulakkal, S. 2006. "Bioprocess Preparation of Wheat Straw Fibers and Their Characterization." *Industrial Crops and Products*. 23, 1–8.
- Samarawira, I. 1983. "Date Palm, Potential Source for Refined Sugar." *Economic Botany* 37 (2): 181–86. <https://doi.org/10.1007/BF02858783>.
- Sarkar M, Acharya P.M, Bhattacharya B. 2003. "Sarkar M, Acharya P.M, Bhattacharya B., Journal of Colloid and Interface Science, (2003) 266 28-32." *Journal of Colloid and Interface Science* 266 (28-32.).
- Sedira, Nora. 2013. "“ Etude de l’adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu de Noyaux de Dattes’ .” Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013), p. 32, 36, 45.
- Sekirifa. 2013. "“Étude Des Propriétés Adsorbantes Des Charbons Activés Issus Des Noyaux de Dattes. Application Au Traitement d’effluents Aqueux.”
- Sequetto, Priscila L, Tânia T De Oliveira, Vanessa J De Mello, Marcelo R Costa, A Marcelo, and Liovando M Costa. 2016. "Biointerface Research in Applied Chemistry" 6 (1): 1019–25.
- Shinogi, Y. Kanri. 2003. "Pyrolysis of Plant, Animal and Human Waste: Physical and Chemical Characterization of the Pyrolytic Products,." *Bioresour. Technol.*
- Sing, D.H.1983. n.d. "No Title." *Pure Appl. Chem.*, 603–619.
- SISLEY, SEYEWETZ A. et P. 1896. *Chimie Des Matières Colorantes Artificielles*. Edited by France. LIBRAIRES DE L’ACADÉMIE DE MÉDECINE (Éditeur), Paris Masson and SHU. Paris Mass.
- Stéphane Madrau. 1999. "Thèse de Doctorat De." l’Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Tazerouti, Nassima. 2012. "Traitement Des Effluents Liquides de l’industrie Du Cuir Par Adsorbant Produit de La Lignine Sulfatée." Université M’Hamed Bougara De Boumerdes, (2012).
- Touati, Amina. 2010. "Préparation D’Un Charbon Actif Par Pyrolyse De La Biomasse : Cas Du Noyau Du Fruit Du Néflier." *Magister Catalyse et Combustion Préparation*, no.



UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUGHI: 110.

- Umar Isah, Giwa Abdulraheem, Salisu Bala, Sallahudeen Muhammad, and Mustapha Abdullahi. 2015. "Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies of Ci Reactive Blue 19 Dye Adsorption on Coconut Shell Based Activated Carbon." *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 265–273.
- Venkataraman, K. Derek Barton, O. Meth-Cohn -. 1901. "Comprehensive Natural Products Chemistry."
- W.J. Weber, B.M. Vanvliet. 2006. : : *Activated Carbon Adsorption of Organic from the Aqueous Phase*.
- Wang, J. Huang, H.Q. Hu, J. Wang and Y. Qin. 2007. "Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of the Batch Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solutions by Na-Mordenite." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 142, N°1-2, Pp. 468 – 476.
- YAHIAOUI, Nouara. 2012. "" Étude de l'adsorption Des Composés Phénoliques Des Marges d'olive Sur Carbonate de Calcium, Hydroxyapatite et Charbon Actif." " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012), p. 35, 37, 38, 45.
- Yıldız., Sait Yorgun and Derya. 2015. "Preparation and Characterization of Activated Carbons from Paulownia Wood by Chemical Activation with h_3Po_4 ." *The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53.
- Zawlotzki. 2004. "Traitement Des Polluants Organiques En Milieu Aqueux Par Procédé Electrochimique d'oxydation Avancée « Electro-Fenton », Application à La Minéralisation Des Colorants Synthétiques."



V. Chapitre V : Phénomène d'adsorption



Introduction

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

Les études d'adsorption d'un composé chimique en solution aqueuse sur un matériau adsorbant sont généralement effectuées à partir de concentrations initiales de l'ordre du mg/l.

De plus ces études portent souvent sur des gammes de concentrations initiales assez réduites. Enfin, quand l'adsorbant est un solide, la variable expérimentale est la concentration initiale en composé chimique, alors que si l'adsorbant est un matériau poreux, la variable est plutôt la masse du matériau.

L'objectif de cette partie de notre travail est d'étudier le processus d'adsorption des deux colorants textiles acides très dangereux disant cancérigènes: Bemacid Rouge et Bemacid Bleu sur les deux matériaux issus des sous-produits du palmier dattier (Poudre de noyaux de dattes naturelle et Poudre de noyaux de dattes activée chimiquement et physiquement). Contrairement aux nombreux travaux déjà réalisés, nous avons choisi de réaliser une étude comparative d'adsorption de deux colorants sur les deux adsorbants obtenus.

Ce matériau est peu coûteux car il est conçu d'un déchet agroalimentaire et cette méthode alternative très intéressante est adaptée afin d'acquérir un double aspect environnemental, d'une part une valorisation de sous-produits naturels en l'occurrence les noyaux de dattes et d'autre part la purification des eaux résiduaires d'une industrie de textile.



V.1 Protocole Expérimental

Une série d'échantillons est préparée en mettant en contact une quantité précise en g des deux matériaux : poudre de noyaux de dattes avant de subir aucune activation et le charbon activé issu de ces noyaux de dattes (après activation) ; avec un volume de 100ml d'une solution aqueuse de deux colorant textiles Bemacid Rouge et Bemacid bleu de concentration initiale connue C_i (g/l).

Une fois l'équilibre atteint, le surnageant est extrait par centrifugation, et analysé par spectrophotométrie UV-Vis.

Les pourcentages des quantités des colorants retenus par le charbon naturel, sont déduits par calcul de l'expression suivante :

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100 \quad \text{Équation 10}$$

Où :

C_e : est la concentration du colorant textile à l'équilibre d'adsorption (g/l)

C_i : est la concentration initiale du colorant textile (g/l)

Divers paramètres influençant le phénomène d'adsorption sont examinés : la masse de l'adsorbat, le pH de la solution, le temps de contact adsorbant-adsorbat et la concentration initiale d'adsorbat.

V.2 Paramètres influençant le processus d'adsorption

V.2.1 Influence de la masse du matériau adsorbant

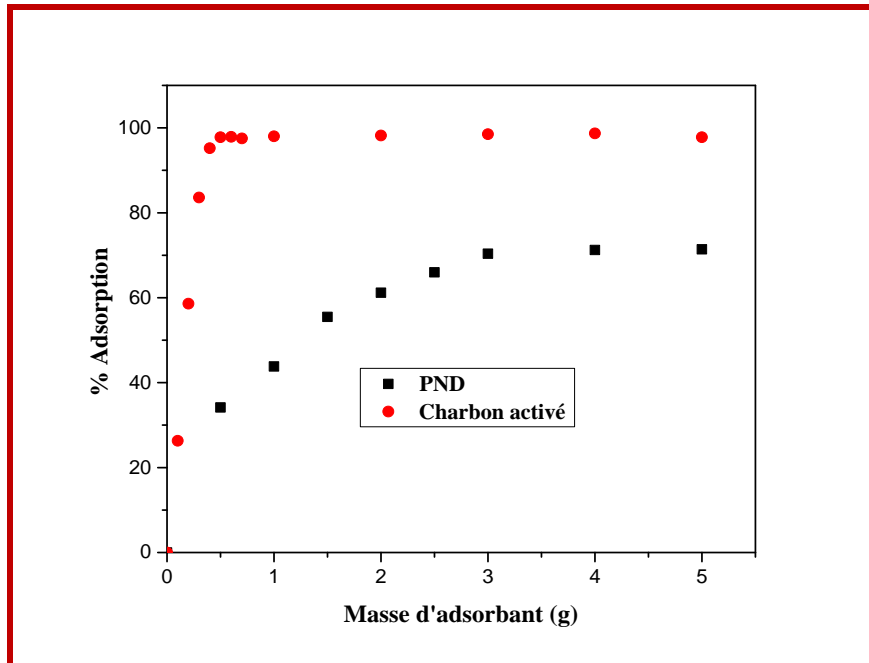
Pour déterminer la quantité d'adsorbant nécessaire pour éliminer le maximum de colorant, des masses variables d'adsorbant allant de 0.1 à 5 (g) sont introduites séparément dans 100ml d'une solution aqueuse de 0.05 g/l pour le BR et 0.06 g/l pour le BB (Concentration



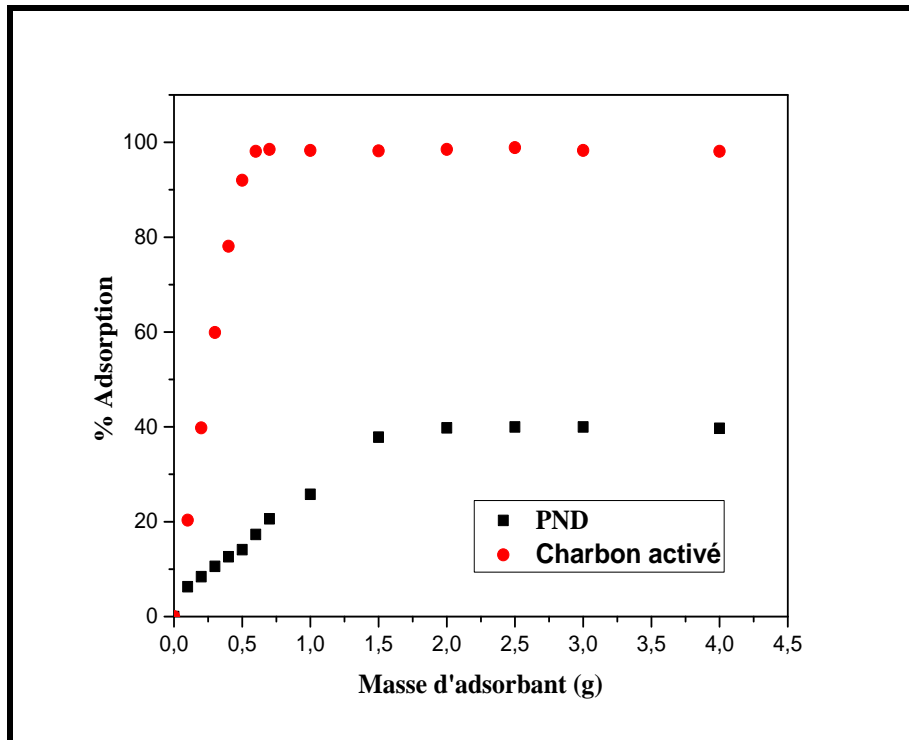
présente dans les eaux de rejet) à pH=5.4(pH du milieu réactionnel), l'ensemble est agité magnétiquement à 500 (tours/min)pendant 90 min jusqu'à l'équilibre d'adsorption.

Résultats et interprétations

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur les figures(V.5) et (V.6).



FigureV.1:Influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination du Bemacid Rouge
 $C_i=0.05\text{ g/l}$, $t=90\text{min}$, $pH=6.4$, $T=25^\circ\text{C}$



FigureV.2:Influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination Du Bemacid Bleu
 $C_i=0.06 \text{ g/l}, t= 90\text{min}, pH=6.4, T=25^\circ\text{C}$

- Une augmentation du taux d'adsorption de Bemacid Rouge en fonction des masses pour les deux adsorbants et une stabilisation de taux d'adsorption pour une masse de 2g pour la PND et 0.5g pour le charbon activé(**figure V.5**).
- Les résultats indiquent que 2 g de PND peuvent éliminer jusqu'à 61% de Bemacid Rouge (**figure V.5**).
- Une quantité minime de charbon activé 0.5 g s'avère suffisante pour éliminer 95% de Bemacid Rouge (**Figure V.5**).
- Le taux d'adsorption évolue en fonction de la masse pour les deux adsorbants et les deux colorants.
- Une stabilisation sur le taux d'adsorption de Bemacid Bleu à partir de 2g pour la PND et 0.6g pour le charbon activé (**figure V.6**).
- Une masse de 2g de noyaux de dattes est capable d'éliminer 40% de Bemacid Bleu (**figure V.6**).
- Sur la (**figure V.6**) on remarque que 0.6g de charbon activé est suffisante pour éliminer plus de 98% de Bemacid Bleu.



- L'affinité d'adsorption du charbon activé est due à l'activation chimique et physique de poudre de noyaux de dattes. Cette activation a une grande influence sur le développement des pores et les caractéristiques de surface du charbon actif (Ahmed 2016).

V.2.2 Influence du pH du milieu réactionnel

Le pH joue un rôle important dans toute étude d'adsorption, car il peut affecter non seulement la charge superficielle de l'adsorbant mais aussi la structure de la molécule de colorant. C'est la raison pour laquelle, la détermination du point de la charge nulle de l'adsorbant est indispensable afin d'optimiser sa capacité d'adsorption en fonction du pH (Fouad 2019).

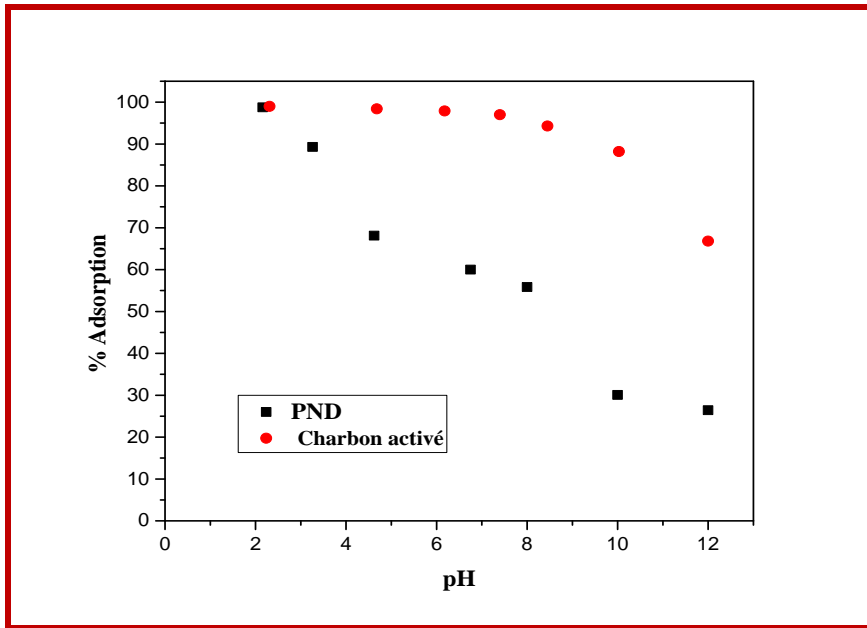
Afin d'évaluer l'influence du pH du milieu réactionnel sur l'adsorption des colorants par les adsorbants, une série d'expérience a été menée en faisant varier le pH de 2 à 12 pour des suspensions de charbon activé et de PND dans 100 ml de solution de colorant pendant un temps de contact de 90 min.

Le pH des suspensions est ajusté à la valeur désirée par ajout de HCl (0,1M) ou NaOH (0,1M).

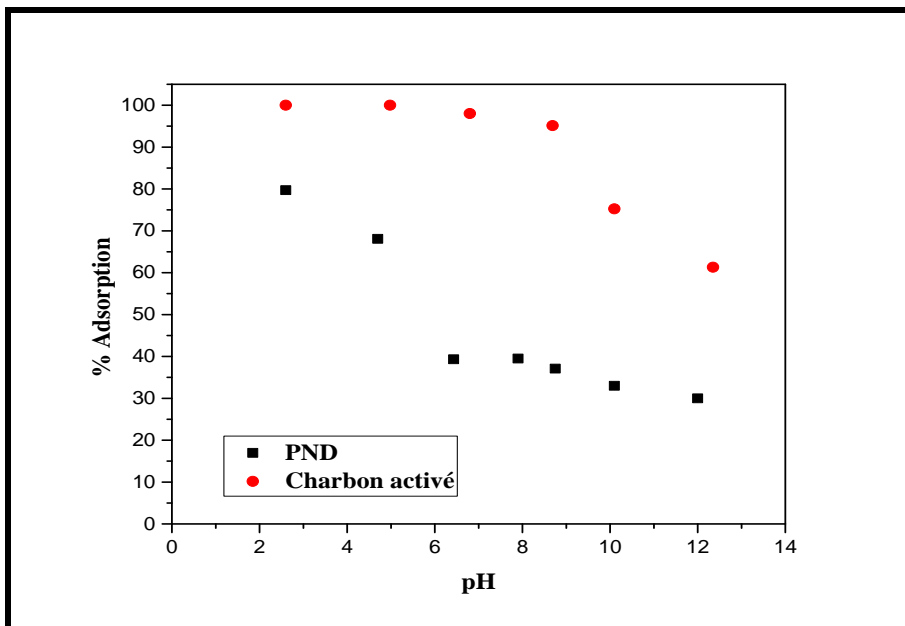


Résultats et interprétations

Le tracé graphique donnant le pourcentage d'adsorption en fonction du pH de la solution est illustré sur les figures(V.7) et (V.8).



FigureV.3:Influence du pH sur l'élimination de Bemacid Rouge
 $C_i=0.05$ g/l, $m=0.5$ g de charbon activé, $t=90$ min, $T=25^\circ C$
 $C_i=0.05$ g/l, $m=2$ g de PND, $t=90$ min, $T=25^\circ C$



FigureV.4 :Influence du pH sur l'élimination de Bemacid Bleu
 $C_i=0.06$ g/l, $m=0.6$ g de charbon activé, $t=90$ min, $T=25^\circ C$
 $C_i=0.06$ g/l, $m=2$ g de PND, $t=90$, $T=25^\circ C$



- L'acidité et/ou la basicité influent considérablement sur l'élimination des deux colorants comme il est montré sur les deux **figures(V.7)** et **(V.8)**.
- La PND a donné un taux d'élimination maximale pour les deux colorants dépassant les 80% pour un $\text{pH} = 2.0$. Ce taux décroît considérablement pour des $\text{pH} > 6.0$ et ceci est représenté sur la (**figure V.7**).
- Le charbon activé montre sur la (**figure V.8**) un taux d'adsorption des deux colorants dépassant les 90% pour les pH de 2.0 jusqu'à 8.0 et une diminution du taux d'adsorption des deux colorants pour des $\text{pH} > 8.0$.
- Aux faibles pH et comme le montrent les **figures(V.7)** et **(V.8)**, l'adsorption est due à la partie inorganique de la PND et du charbon activé, donc la surface sera favorable à une capacité d'échange anionique des deux colorants.
- Une élimination totale du Bemacid rouge par le charbon activé est observée pour un $\text{pH} = 2$.
- D'après les **figures(V.7)** et **(V.8)** une élimination complète des deux colorants par le charbon activé est remarquée pour les pH allant de 2.0 - 4.0.
- Au fur et à mesure que le pH de la solution diminue à pH_{pzc} du charbon activé (2.59) et de la PND (5.2), la densité des ions positifs à la surface augmente, provoquant une forte attraction avec les deux colorants chargés négativement **figures(V.7)** et **(V.8)**.
- Une remarquable diminution du taux d'adsorption sur les **figures(V.7)** et **(V.8)** des deux colorants est observée aux pH basique, ceci est probablement dû à la neutralisation avec les fonctions acides présentes sur la PND et le charbon activé.
- Le $\text{pH} = 2$, est le pH optimal pour l'adsorption des deux colorants par les deux adsorbants.

V.2.3 Influence du Temps de Contact Adsorbant-Adsorbat

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées du colorant depuis sa mise en contact jusqu'à un temps t , afin de connaître le temps d'équilibre.

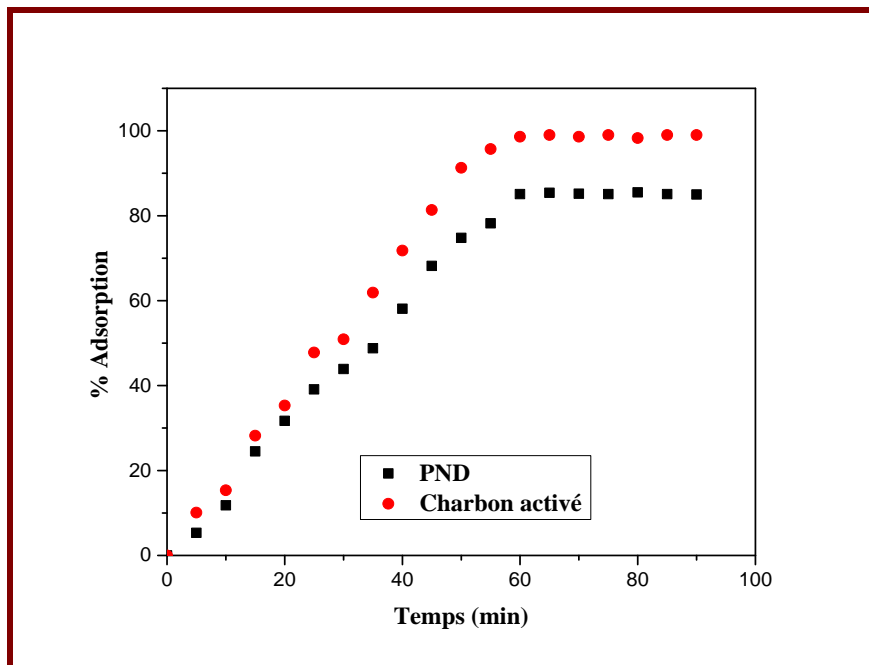
Pour cela une solution de 100ml, de concentration initiale C_i du colorant a été mise en contact avec une masse de PND et charbon activé. Le mélange obtenu est mis tout de suite en agitation à différents temps de contact variant de 5 à 90 min.



L'analyse de la concentration du colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visibles à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=500$ nm pour le Bemacid Rouge et $\lambda_{\max}=600$ nm pour le Bemacid Bleu.

Résultats et interprétations

Les résultats sont illustrés sur les **figures (V.9)et(V.10)**.



FigureV.5:Temps de contact Bemacid Rouge /Adsorbants
 $C_i=0.05$ g/l, $m=0.5$ g de charbon activé, $pH=2.6$, $T=25^\circ C$
 $C_i=0.05$ g/l, $m=2$ g de PND, $pH=2,5$, $T=25^\circ C$

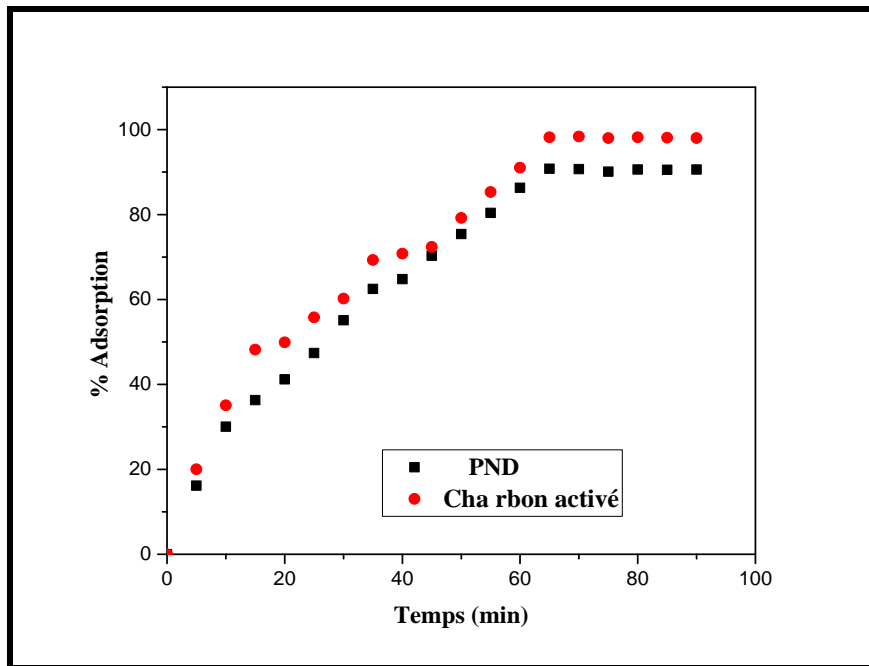


Figure V.6: Temps de contact Bemacid Bleu/Adsorbants
 $C_i=0.06g/l$, $m=0.6g$ de charbon activé, $pH=2.59$, $T=25^\circ C$
 $C_i=0.06g/l$, $m=2 g$ de PND, $pH=2,9$ $T=25^\circ C$

- Les résultats obtenus sur les **figures (V.9) et (V.10)** montrent que la cinétique d'adsorption des deux colorants par les deux matériaux présente deux étapes distinctes : La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne) vers les sites d'adsorption jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.
- Le temps de contact ; qui est le temps nécessaire pour atteindre une adsorption complète est de 60 min pour le Bemacid rouge sur les deux adsorbants (**figure V.9**).
- Pour le Bemacid Bleu l'équilibre d'adsorption est atteint à 65 min de temps de contact, pour les deux matériaux (**figure V.10**).
- D'après les résultats obtenus sur les **figures (V.9) et (V.10)** ; le charbon activé adsorbe plus de 95% quel que soit le colorant.
- D'après les résultats obtenus sur les **figures (V.9) et (V.10)** ; la PND adsorbe plus que 90% de colorant.



V.2.4 Influence de la Concentration Initiale de l'Adsorbant

Pour étudier l'influence de la concentration initiale sur le phénomène d'adsorption, une série d'expérience a été effectuée en faisant varier la concentration initiale C_i des colorants de 0.03 à 0.07 (g/l). Les expériences ont été réalisées sous les conditions optimales suivantes : température ambiante (du laboratoire), vitesse d'agitation constante et égale à 500 tours.min⁻¹, pH= 6.3 et masse d'adsorbant (m) pour un temps de contact de 90 min.

Résultats et interprétation

Les courbes cinétiques exprimant l'effet de la concentration initiale sur la rétention des colorants sont représentées sur les figures (V.11) ; (V.12) ; (V.13) et (V.14).

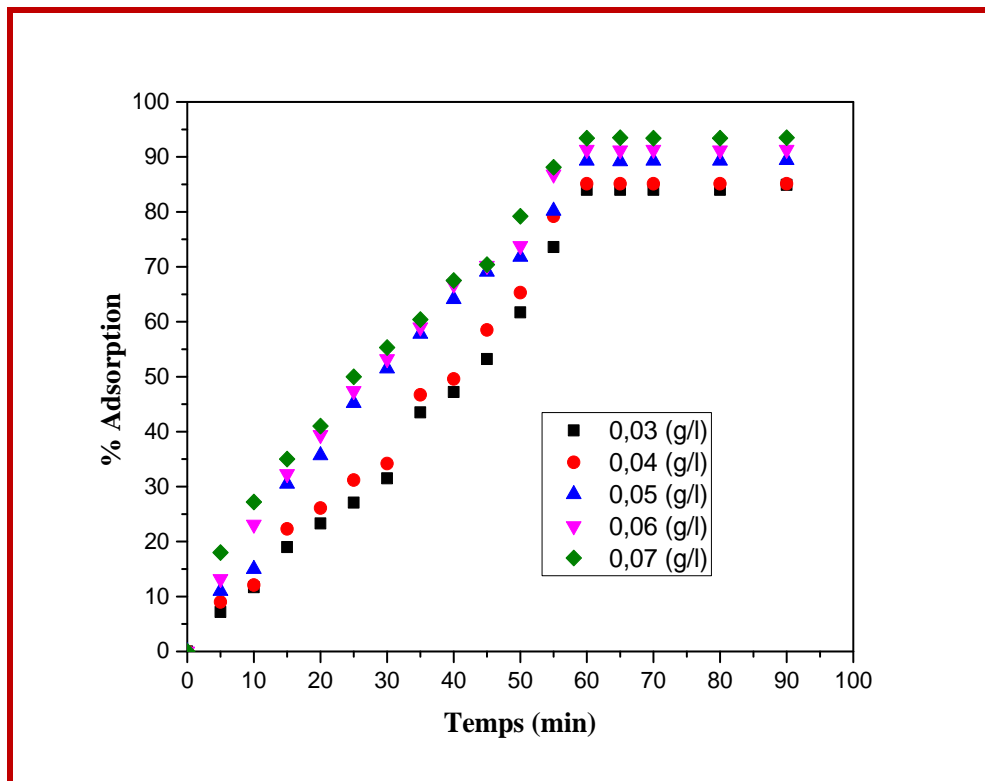
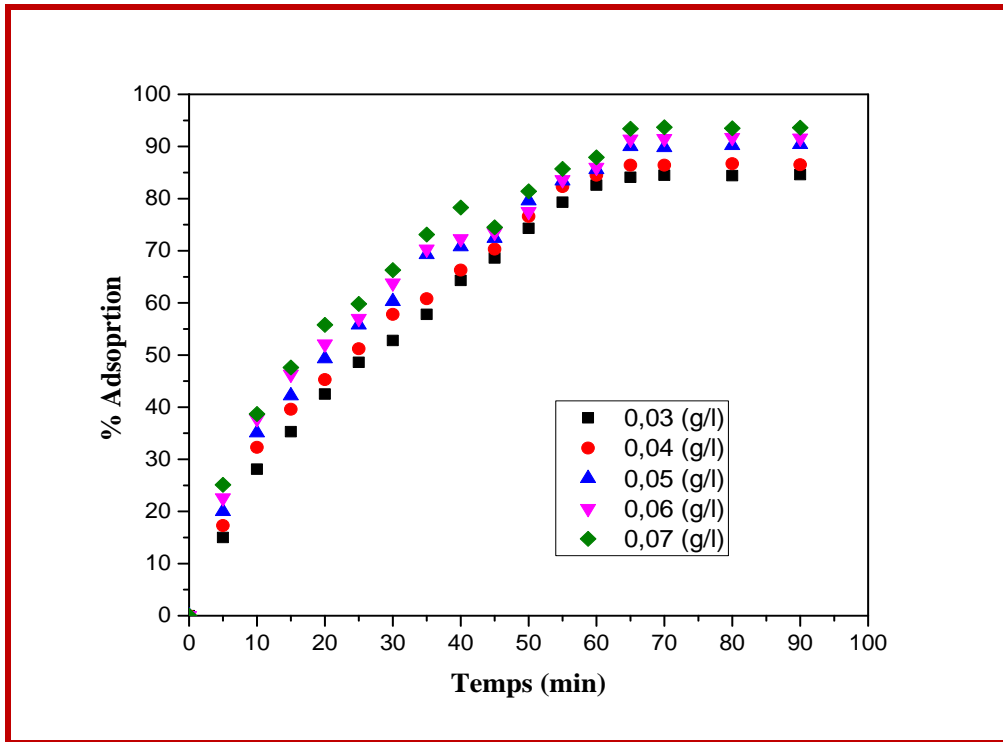
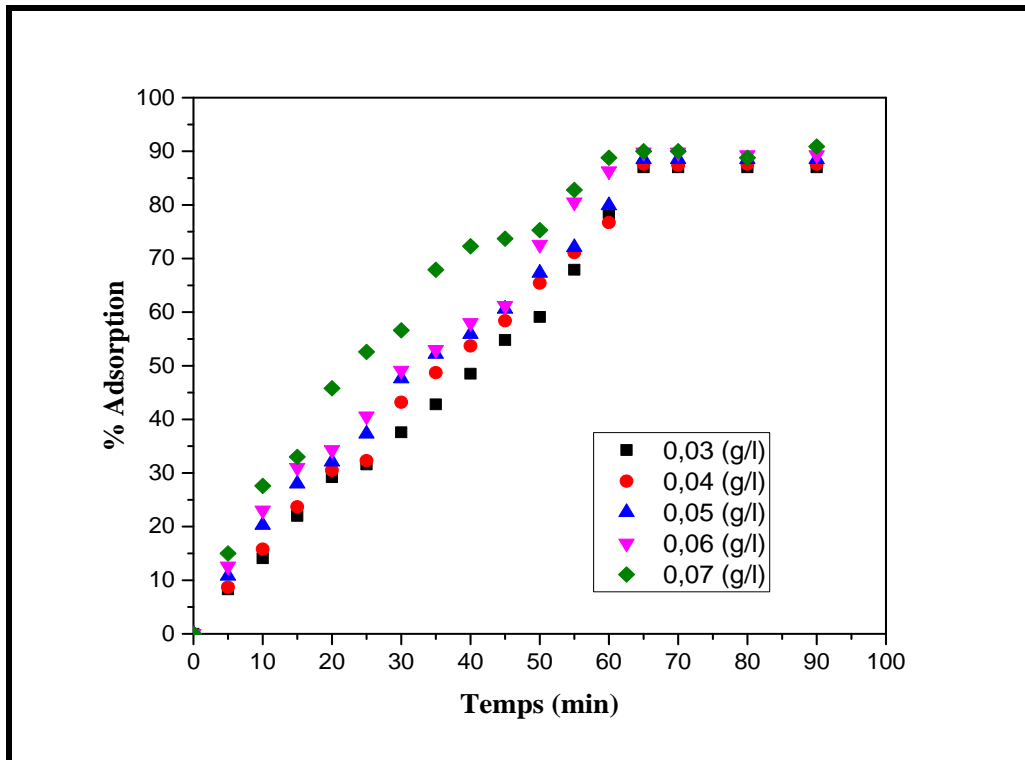


Figure V.7: Influence de la concentration initiale du Bemacid Rouge sur l'adsorption par la PND
 $m=2$ g de PND, $pH= 2.8, T^{\circ}=25^{\circ}C$



FigureV.8:Influence de la concentration initiale de Bemacid Rouge sur l'adsorption par le charbon activé
 $m=0.5g$ de charbon activé, $pH= 2.6$, $T^{\circ}=25^{\circ}C$



FigureV.9:Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de Bemacid Bleu par la PND
 $m=2g$ de PND, $pH= 2.9$, $T^{\circ}=25^{\circ}C$

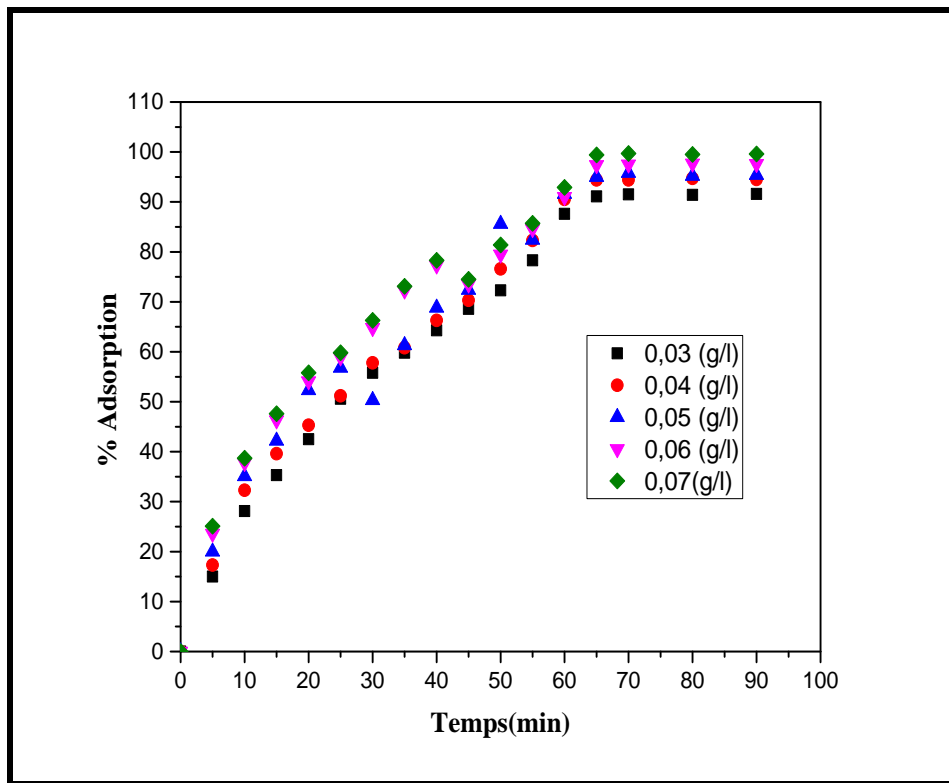


Figure V.10: Influence de la concentration initiale de Bemacid Bleu sur l'adsorption par le charbon activé
 $m=0.5g$ de charbon activé, $pH= 2.6$, $T^{\circ}=25^{\circ}C$

- On remarque d'après les courbes montrées sur les **figures (V.11) ; (V.12) ; (V.13) et (V.14)** que la concentration de colorant affecte clairement sa quantité adsorbée par la phase solide.
- Pour les faibles concentrations initiales, l'équilibre d'adsorption est rapidement atteint avec des réactions totales, alors que pour les concentrations initiales élevées l'adsorption est lente et la saturation n'est pas atteinte.
- Pour toutes ces cinétiques d'adsorption, l'expérience montre qu'un temps de contact de 60min est suffisant pour atteindre l'équilibre pour le Bemacid rouge les **figures (V.11) ; (V.12)** et 65min pour le Bemacid bleu montré sur les **figures (V.13) ; (V.14)** (ce qui a été déjà confirmé).



- Quelque soit le colorant, la PND adsorbe moins que le charbon activé comme le montrent les figures (V.11) ; (V.12) ; (V.13) ; (V.14).
- Plus la concentration est élevée plus le taux d'élimination augmente.
- La concentration initiale optimale est de 0.05g/l pour le Bemacid Rouge et 0.06g/l pour le Bemacid Bleu. Ces deux concentrations obtenues sont les concentrations résiduelles des eaux de rejets de l'industrie textile Soitex.

V.2.5 Influence de la température :

L'étude de l'influence de la température lors de l'adsorption du Bemacid Rouge et Bemacid Bleu par les deux matériaux étudiés a été réalisée aux températures de 8, 25, 35, et 55°C avec des volumes de 100 ml de solution, sous les conditions opératoires optimales précédemment étudiées.

Résultats et interprétation

Les courbes cinétiques exprimant l'influence de la température sur la rétention des colorants sont représentées sur les figures (V.15) ; (V.16) ; (V.17) et (V.18).

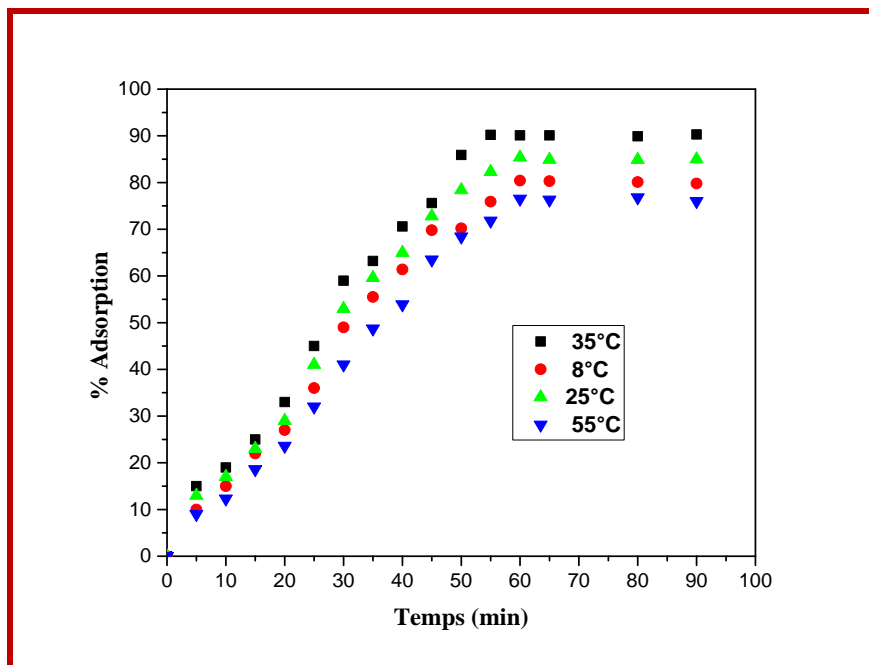
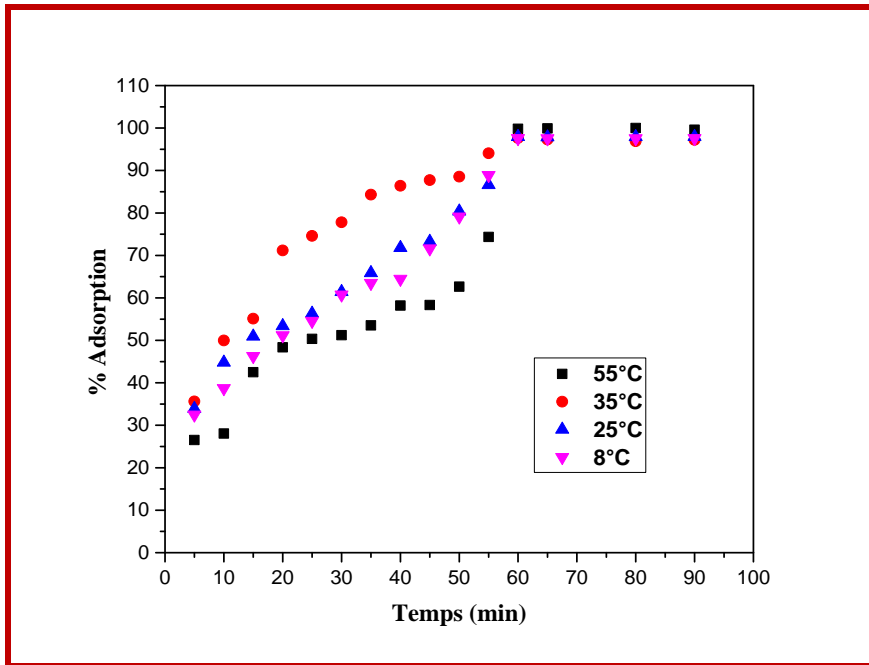
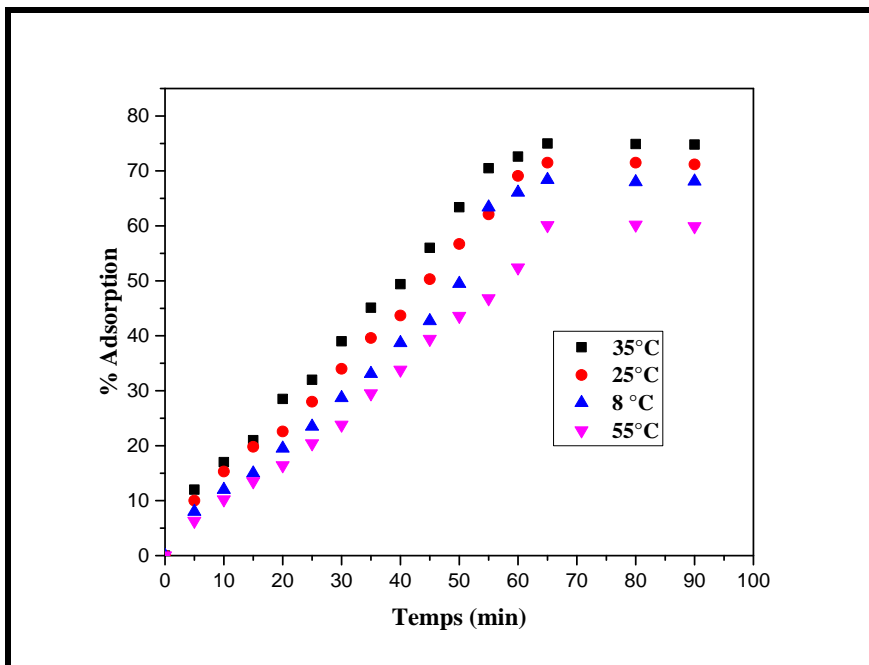


Figure V.11 : Influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption du Bemacid Rouge par la PND
 $m=2g$ de la PND, $C_i=0.05$ (g/l), $pH= 2.9$



FigureV.12:Influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption de Bemacid Rouge par le charbon activé
 $m=0.5g$ de charbon activé, $C_i=0.05$ (g/l), $pH= 2.6$



FigureV.13 : Influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption de Bemacid Bleu par la PND
 $m=2g$ de de la PND, $C_i=0.06$ (g/l), $pH= 2.9$

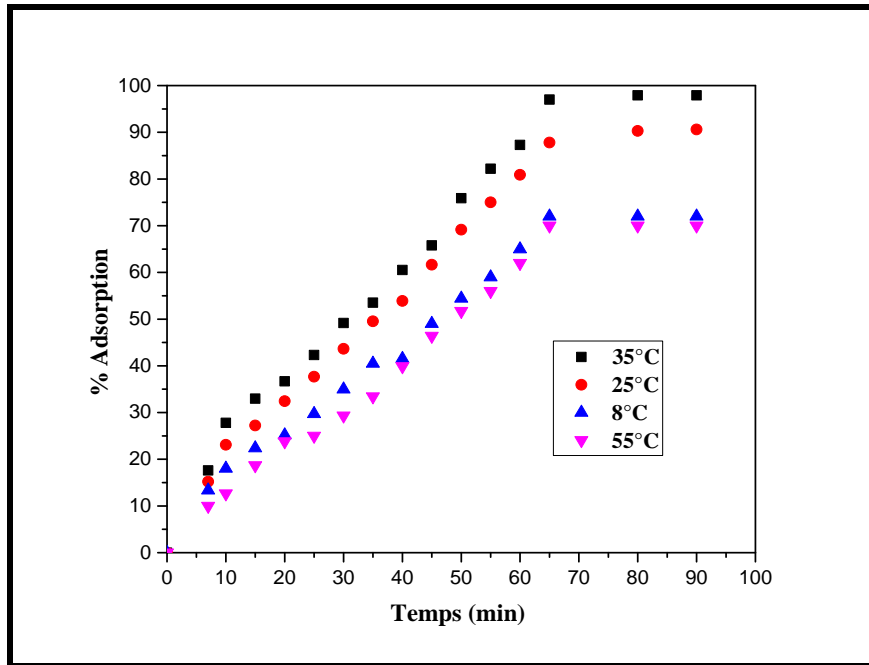


Figure V.14 : Influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption de Bemacid Bleu par le Charbon activé
m=0.6g de charbon activé, Ci=0.06 (g/l), pH= 2.6

- D'après les résultats obtenus sur les figures (V.15) ;(V.16) ;(V.17) ;(V.18) on remarque que la température influe considérablement sur le taux d'adsorption des deux colorants par les deux matériaux élaborés.
- La température du milieu réactionnel a des effets importants sur le phénomène de l'adsorption, son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions de colorants mais aussi permet aux molécules de l'adsorbant de pénétrer plus loin dans les pores internes des particules de l'adsorbant(Gamal et al 2010).
- La température de 35°C est celle qui a donné les meilleurs résultats sur l'ensemble des couples adsorbant/adsorbant étudiés.
- La diminution du taux d'adsorption à 55°C pour tout les couple (adsorbant/adsorbant) étudiés est probablement expliquée par une désorption et une saturation des pores des deux matériaux.

V.2.6 Influence de la vitesse et le mode d'agitation sur l'adsorption

La vitesse d'agitation est considérée comme un facteur important dans notre recherche. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbant dans l'adsorbant et la détermination de la



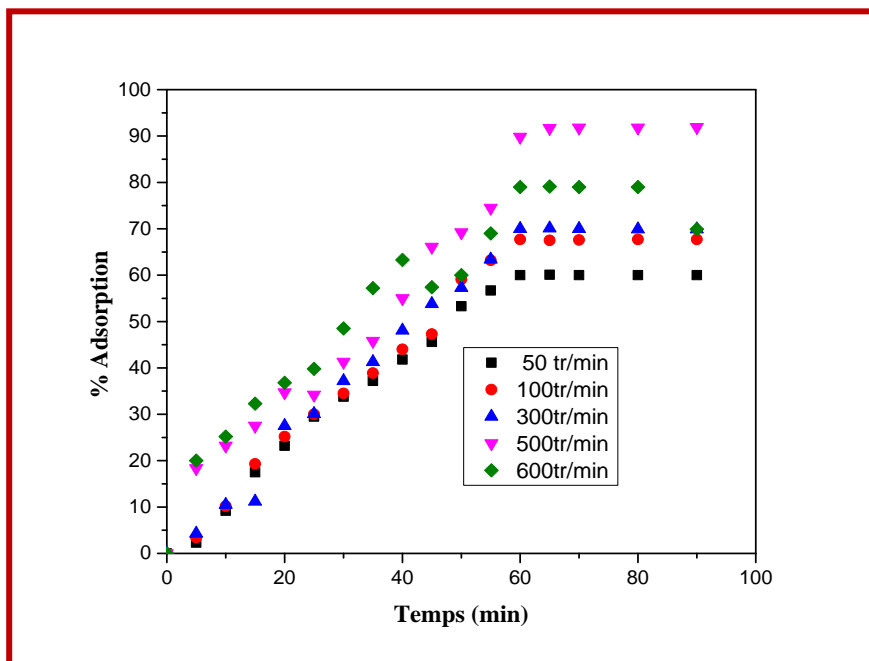
quantité maximale adsorbée(Wang, J. Huanga, H.Q. Hu 2007).

V.2.6.1 Agitation magnétique

L'étude cinétique a été réalisée dans un dispositif expérimental constituée d'un réacteur de 100 ml du colorant étudié avec une concentration connue ; la masse d'adsorbant et le temps De contact optimaux et à des températures ambiantes, parfaitement agité. L'agitation du Réacteur est réalisée grâce à un agitateur magnétique, muni d'un régulateur permettant de régler la vitesse d'agitation de 50 à 600 tours/min.

Résultats et interprétation

Les courbes cinétiques exprimant l'effet de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption des deux colorants sont représentées sur les figures (5.15) ; (5.16) ; (5.17)et(5.18).



FigureV.15:Influence de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption de Bemacid Rouge par la PND
 $m=2g$ de PND, $C_i=0.05$ g/l, $pH= 2.6$

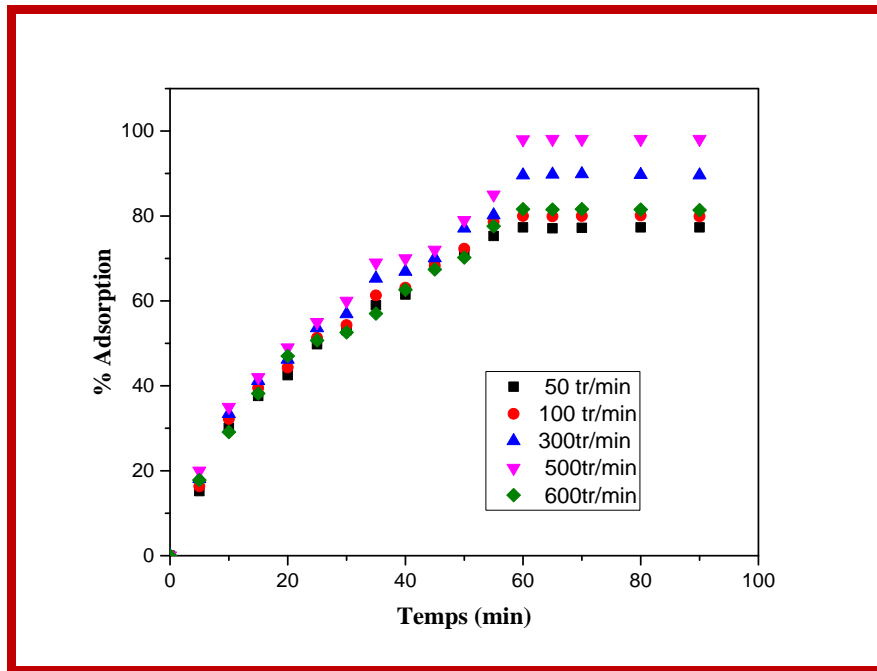
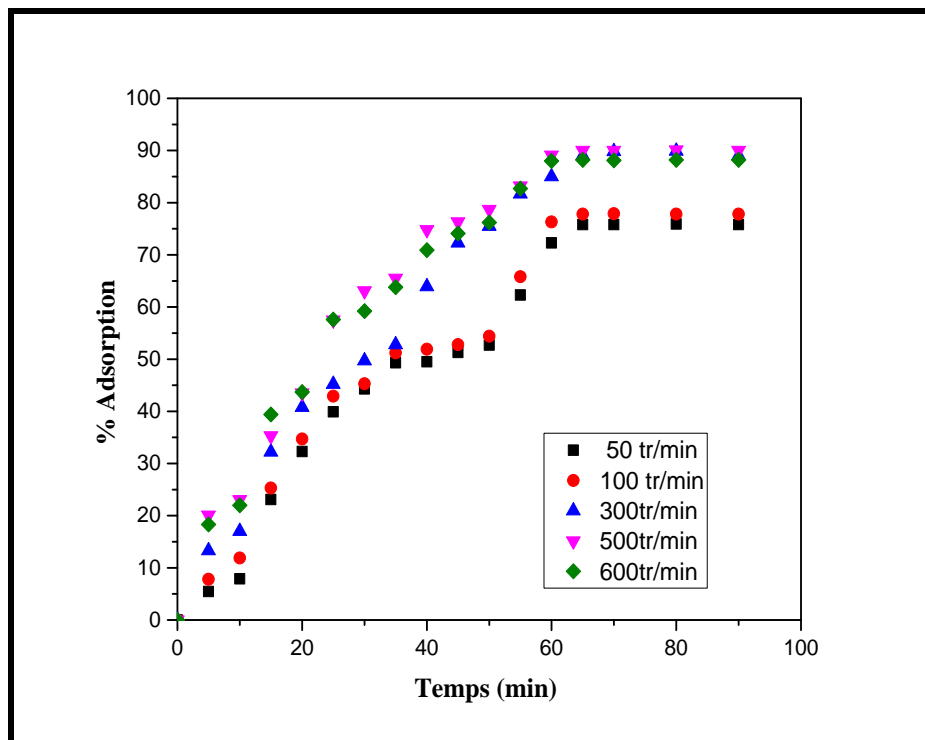


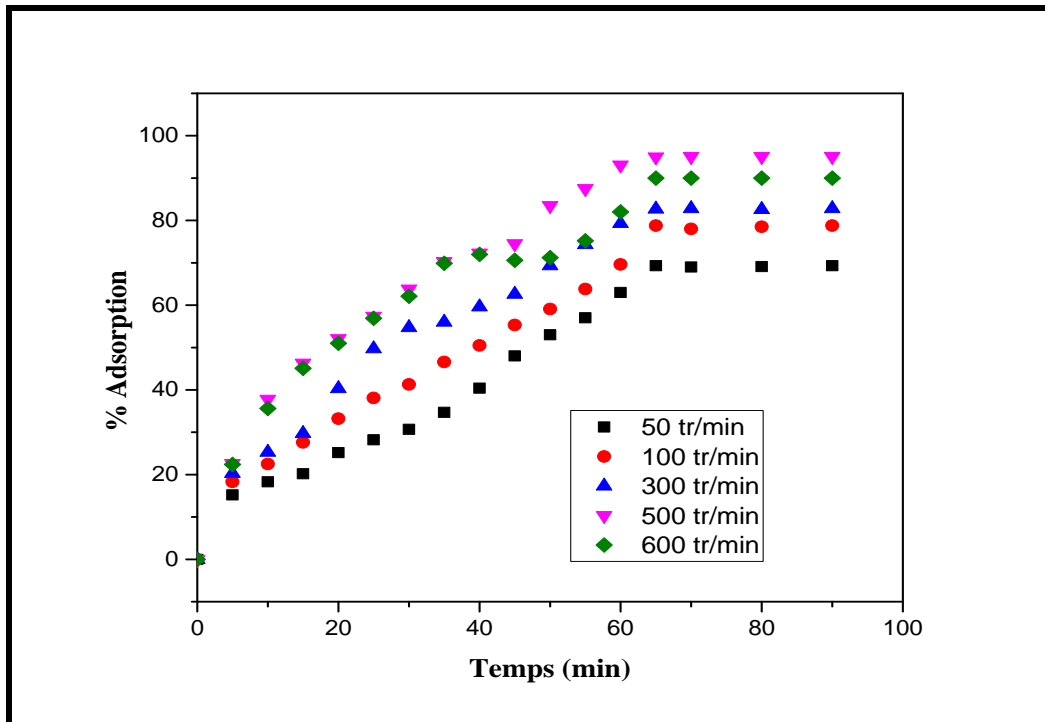
Figure V.16: Influence de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption de Bemacid Rouge par le charbon activé
 $m=0.5g$ de charbon activé, $C_i=0.05$ g/l, $pH= 2.5$





FigureV.17: Influence de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption de Bemacid Bleu par la PND

$m=2g$ de PND, $C_i=0.06$ g/l, $pH= 2.9$



FigureV.18: Influence de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption de Bemacid Bleu par le charbon activé

$m=0.6g$ de charbon activé, $C_i=0.06$ g/l, $pH= 2.6$

- D'après les figures(V.19) ; (V.20) ; (V.21) et (V.22), on remarque que l'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions hydrodynamiques plus favorables au transfert de matière vers le grain.
- Une diminution du taux d'adsorption pour les faibles vitesses a été remarquée pour tous les couples adsorbant/adsorbat étudiés.
- La vitesse optimale pour l'adsorption des deux colorants par les deux adsorbants est de 500tr/min ; aux vitesses supérieures ; une perturbation sur la capacité adsorbante est remarquée. Cette diminution est due à la dispersion des particules d'adsorbant ainsi que la solution sur les parois de l'erlenmeyer.
- La variation de la vitesse d'agitation dans le réacteur a un effet important sur l'augmentation des capacités d'adsorption.

II.1.5.2. Agitation mécanique

Dans un dispositif expérimental précédemment décrit, nous introduisons des volumes de



100 ml de solution de colorant Bemacid Rouge et Bemacid Bleu de concentration et masse d'adsorbants optimaux à des températures ambiantes, agité par agitateur mécanique (Aqua Lytic) à des vitesses variant entre 20 et 200tr/min dans un réacteur.

Résultats et interprétations

Les courbes cinétiques exprimant l'effet de la vitesse d'agitation mécanique sur l'adsorption des deux colorants sont représentées sur les **figures (V.23) ; (V.24) ; (V.25) et (V.26)**.

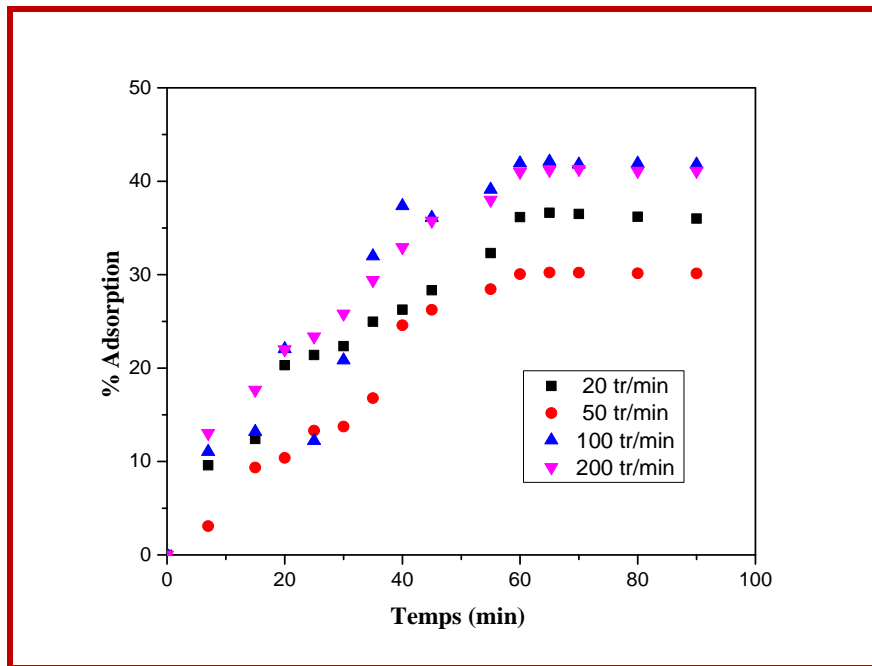


Figure V.19: Influence de la vitesse d'agitation mécanique sur l'adsorption de Bemacid Rouge par la PND
m=2g de PND, Ci =0.05 g/l, pH=2.5

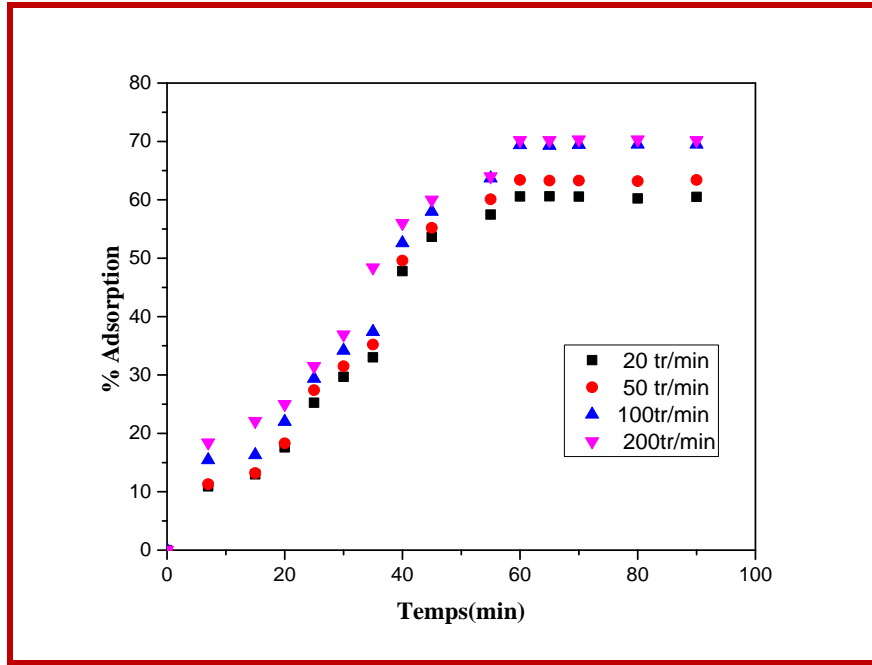


Figure V.20: Influence de la vitesse d'agitation mécanique sur l'adsorption de Bemacid Rouge par le charbon activé
 $m=0.5g$ de charbon activé, $C_i = 0.05 g/l$, $pH=2.6$

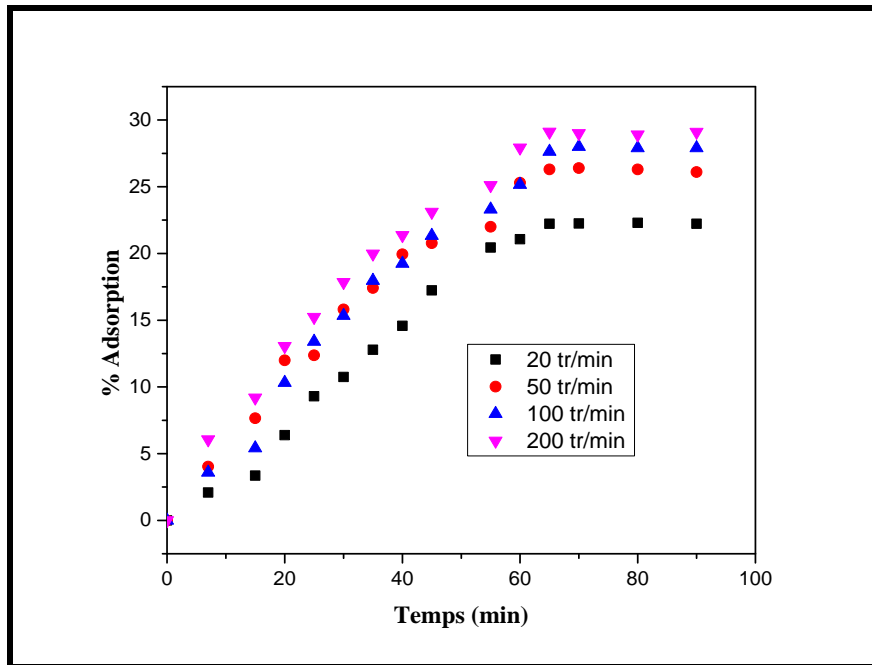


Figure V.21: Influence de la vitesse d'agitation mécanique sur l'adsorption de Bemacid Bleu par la PND
 $m=2g$ de PND, $C_i = 0.06 g/l$, $pH=2.9$

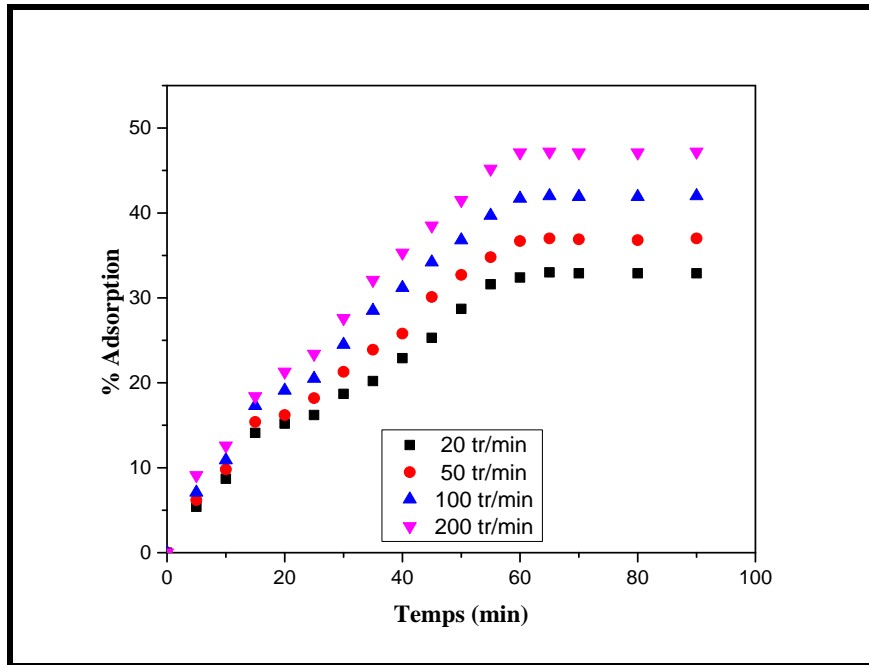


Figure V.22: Influence de la vitesse d'agitation mécanique sur l'adsorption de Bemacid Bleu par le charbon activé
m=0.6g de charbon activé, Ci =0.06 g/l, pH=2.6

- Les résultats obtenus sur l'ensemble des figures (V.23) ; (V.24) ; (V.25) et (V.26), nous montrent que le taux d'adsorption croît avec la vitesse d'agitation.
- Comme le montrent les deux figures (V.23) ; (V.25), le taux d'élimination du colorant par la PND ne dépasse pas les 28% et 47% et pour le Bemacid Bleu.
- D'après les résultats obtenus sur les deux figures (V.24) ; (V.26), le charbon activé atteint un taux de rétention de 46% pour le Bemacid Rouge et 71% pour le Bemacid Bleu.
- Le charbon activé possède un pouvoir adsorbant meilleur que celui de la PND ce qui confirme l'importance de l'activation.
- Le taux d'adsorption maximal est à la vitesse d'agitation mécanique de 200 tr/min.
- L'agitation magnétique a donné des résultats plus intéressants en la comparant avec ceux de l'agitation mécanique.



V.3 Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté

Les résultats d'adsorption des deux colorants par la poudre de noyaux de dattes et le charbon activé, a été traité à l'aide des équations de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Elovich, afin de déterminer les paramètres d'équilibre : la capacité maximum d'adsorption, l'énergie d'adsorption, l'énergie d'interaction, les constantes d'équilibre adsorbat-adsorbant et les interactions éventuelles entre les molécules adsorbées.

Les modèles classique de Langmuir et de Freundlich ont été complétés par d'autres modèles plus développés tenant compte des interactions adsorbat-adsorbant., des sites d'adsorption occupés et des énergies d'adsorption.

L'équation de Dubinin-Radushkevich, conduit à la détermination de la capacité maximum d'adsorption q_{mDR} dans les micropores et à l'énergie d'adsorption E .

La relation de Temkin, permet de déterminer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ , la constante d'équilibre K_T , et θ le degré de recouvrement de l'adsorbant par le soluté.

L'équation d'Elovich permet d'atteindre la capacité maximum d'adsorption q_m et la constante d'Elovich K_E .

Le traitement des résultats expérimentaux à l'aide des équations linéarisées a été effectué, afin de vérifier la concordance avec les modèles théoriques.

La linéarisation dépendra du coefficient de régression R^2 . Les couples de valeurs q et C ont été traités en premier temps avec les équations linéarisées afin de déterminer les constantes et dans un deuxième temps les isothermes ont été reconstituées à partir des valeurs ainsi déterminées, à titre de vérification (Mimanne 2012).

V.3.1 Modèle de FREUNDLICH

Le modèle simple et empirique de Freundlich (Freundlich H. 1909) est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Équation 11



La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

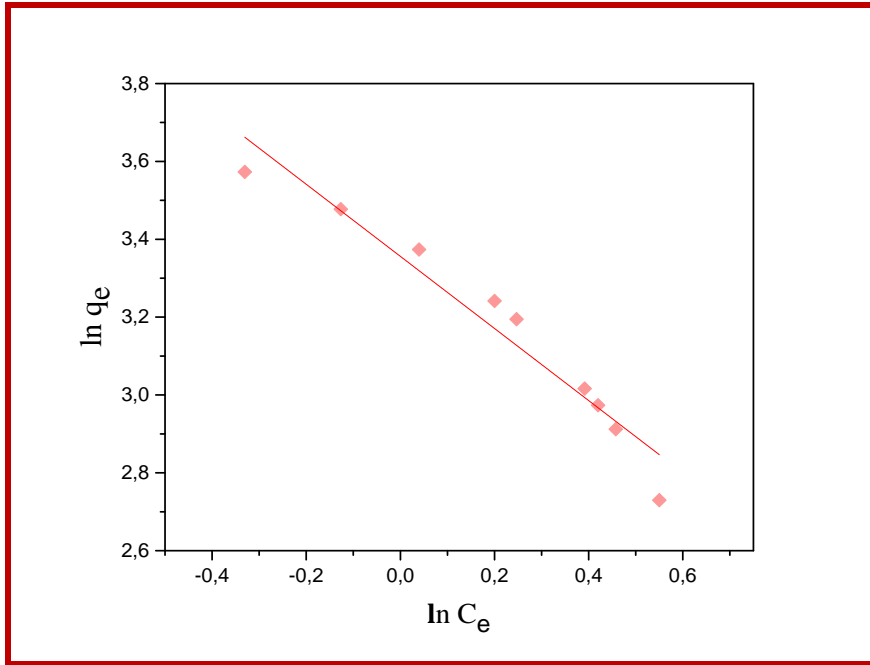
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Équation 12}$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimée en mg/l et q_e en mg/g, l'unité de K_F est $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$ la capacité maximum d'adsorption (q_m) est :

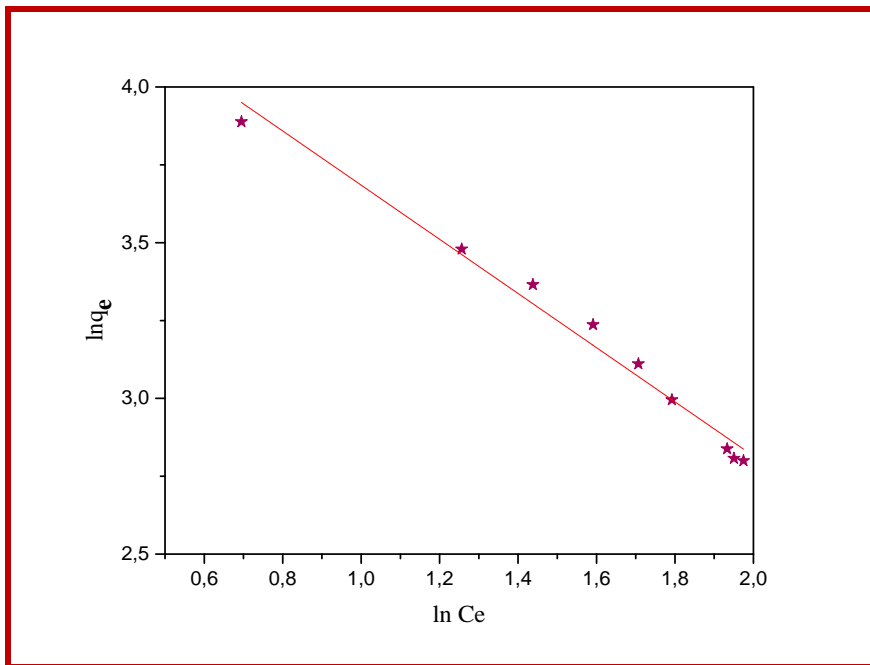
$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n} \quad \text{Équation 13}$$

Résultats et interprétation

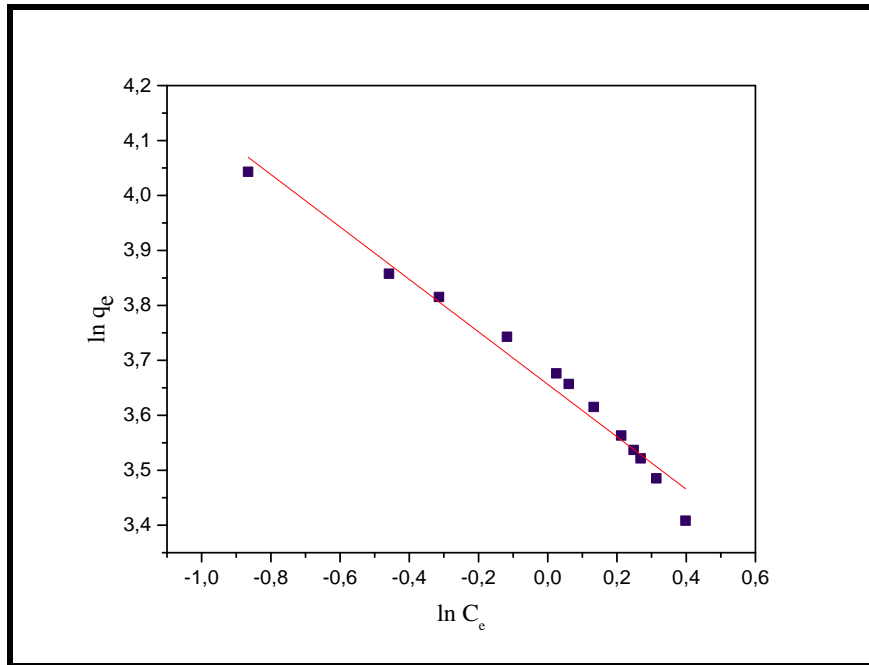
Le tracé graphique de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich, d'après l'équation **II** est représenté pour chaque couple adsorbat/adsorbant étudiés, sur les **figures (V.27) ;(V.28) ;(V.29) et (V.30)**.



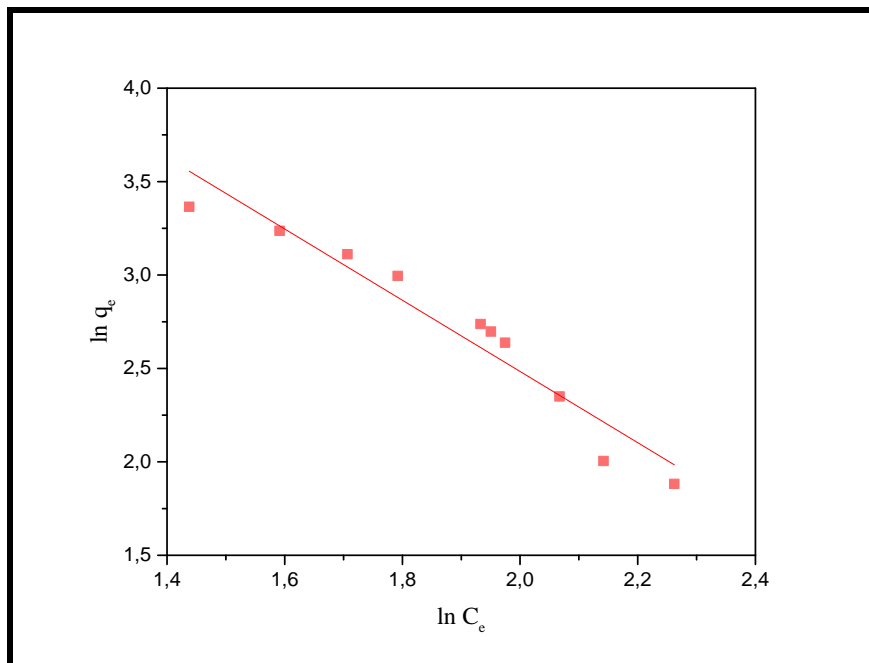
FigureV.23: Isotherme de Freundlich PND/Bemacid Rouge



FigureV.24: Isotherme de Freundlich charbon activé/Bemacid Rouge



FigureV.25: Isotherme de Freundlich PND/Bemacid Bleu



FigureV.26: Isotherme de Freundlich charbon activé/Bemacid Bleu

- Ce modèle s'accorde bien avec l'adsorption des deux colorants textiles par les deux adsorbants élaborés avec un coefficient de régression de 0.9.
- La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis (Hamdaoui et al 2007) que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus



élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacée par « 1/n » ou facteur d'hétérogénéité.

V.3.2 Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (Langmuir 1918). Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K^0 définie ci-dessous :

$$K^0 = \frac{(a_{complexes})_{\acute{e}q}}{(a_{sites.libres})_{\acute{e}q} \cdot (a_{solut\acute{e}})_{\acute{e}q}} \tag{Equation 14}$$

En remplaçant les activités par des concentrations et K^0 par K_L , l'équation devient :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e \cdot (q_m - q_e)} \tag{Equation 15}$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \tag{Equation 16}$$

K_L , constante d'équilibre de Langmuir (l/mg)

θ , taux de recouvrement.

Des développements dans l'équation suivante (**Eq15**) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature [(Hamdaoui et al 2007) ; (Mimanne 2012)] une d'entre elles est très couramment utilisée :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m} \right) \tag{Equation 17}$$

Langmuir

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg/g et C_e en mg/l, la constante K_L est exprimée en l/mg.



Notons que K_L est souvent appelée « b » ou encore « L » et que certains auteurs définissent

Le rapport R_L (Eq17) comme une grandeur sans unité indiquant que lorsque [Hall et al (1966)] :

- ✓ $0 < R_L < 1$ l'adsorption est favorable
- ✓ $R_L = 0$ le processus d'adsorption est irréversible
- ✓ $R_L = 1$ l'adsorption est linéaire
- ✓ $R_L > 1$ le processus d'adsorption est défavorisé

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

Équation 18

Résultats et interprétation

Le tracé graphique de la linéarisation de l'isotherme de Langmuir pour chaque cas étudié est illustré sur les **figures(V.31) ;(V.32) ;(V.33) et(V.34)** d'après les relations (**Eq 15**) ; (**Eq 16**) ;(**Eq17**), permet de calculer les valeurs des constantes q_m , K_L et R_L .

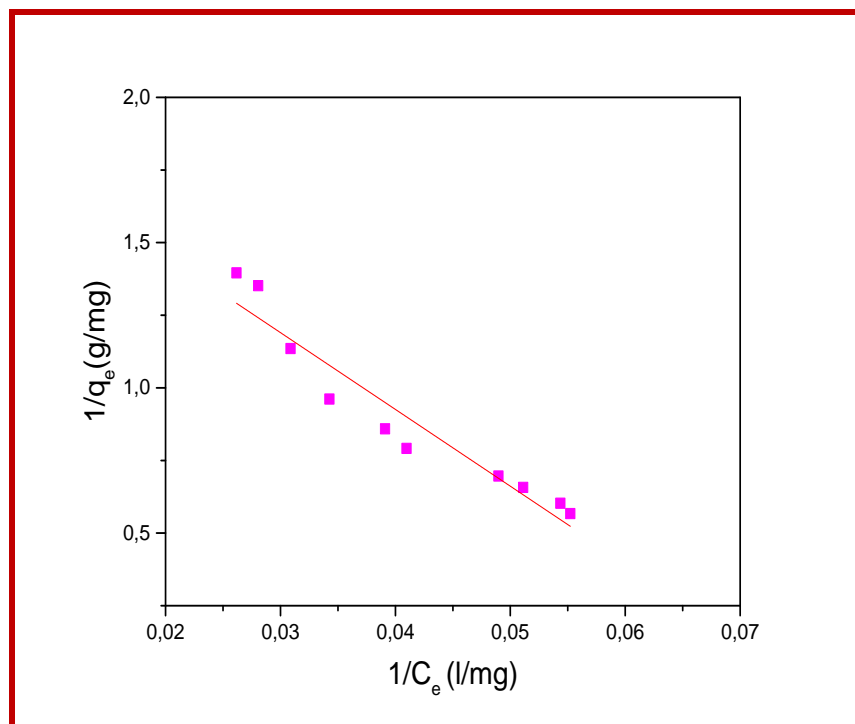
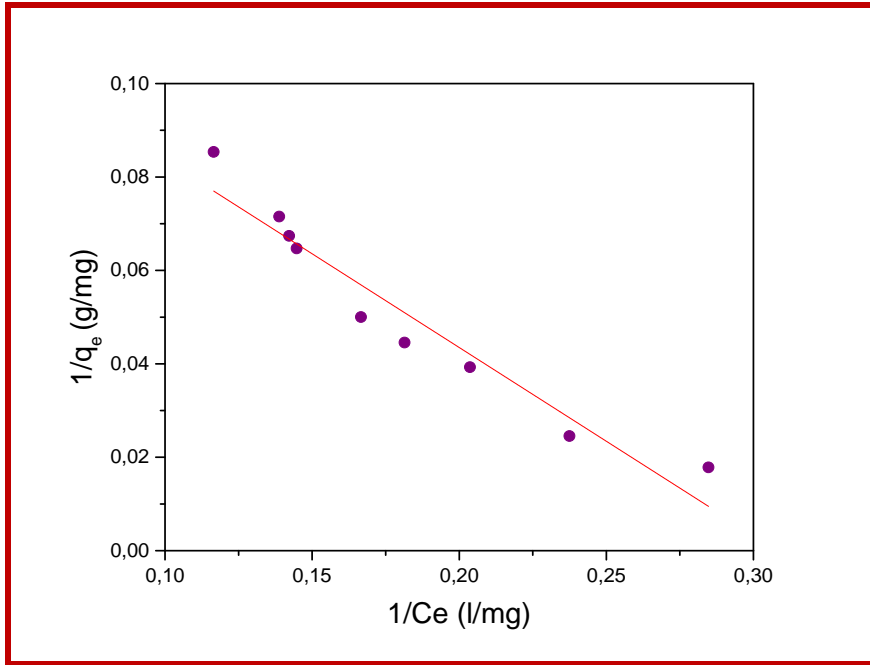
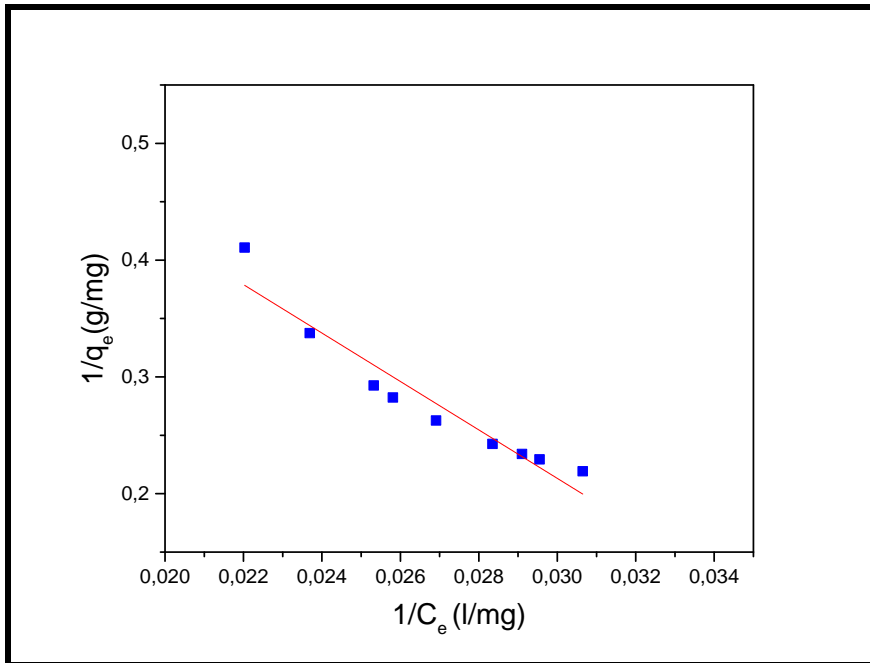


Figure V.27: Isotherme de Langmuir PND/Bemacid Rouge



FigureV.28: Isotherme de Langmuir Charbon activé/Bemacid Rouge



FigureV.29: Isotherme PND/Bemacid Bleu

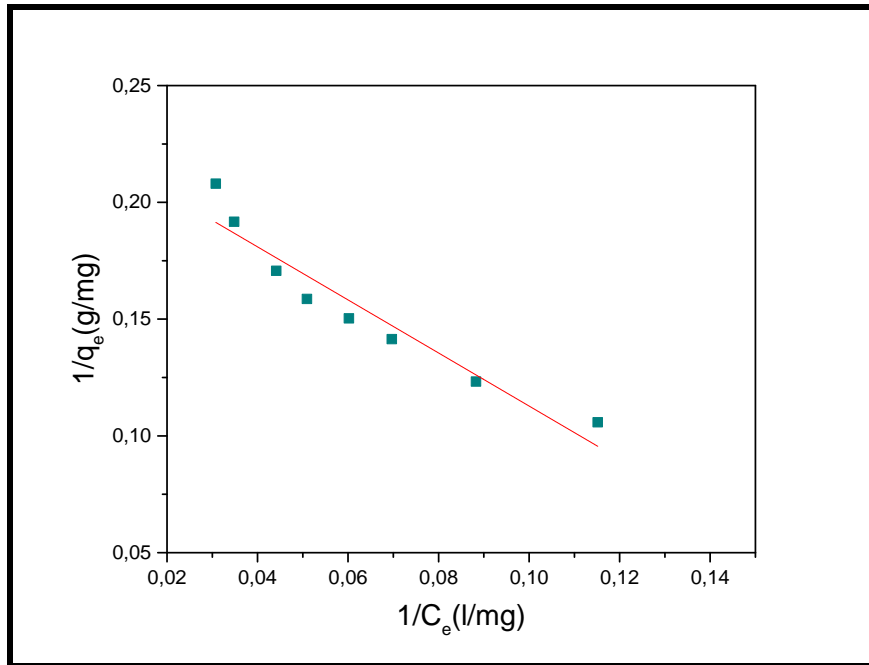


Figure V.30: Isotherme de Langmuir charbon activé/Bemacid Bleu

- Une linéarisation a été obtenue sur tracé graphiques représentées sur les figures (V.33) et (V.34) pour le cas d'adsorption de Bemacid Bleu par les deux adsorbant, qui donne un coefficient de régression de 0,9 et ce qui indique que le modèle de Langmuir s'accorde avec notre modèle expérimental.
- Pour l'adsorption, du Bemacid Rouge par le charbon actif, sa linéarisation (figure V.32) a donné un coefficient de régression qui n'est pas important ce qui confirme que le modèle de Langmuir ne s'accorde pas avec ce modèle expérimental.
- Par contre, le résultat obtenu sur la (figure V.31) pour l'adsorption du Bemacid Rouge par la PND est satisfaisant.

V.3.3 Modèle de TEMKIN

Le modèle de Temkin [Temkin et al (1940)] repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement θ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène [Toth (1971) ; (Mimanne 2012)].



Plusieurs auteurs [Hinz (2001) ; Hamdaoui (2006) ; Srivastava et al(2006) ; Limousin et al (2007) ; Hameed (2007) ; Hamdaoui et al (2007) ; Gimbert et al (2008)] proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant q_e ou θ en fonction de $\ln C_e$.

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln(K_T \cdot C_e) \quad \text{Équation 19}$$

ΔQ , variation d'énergie d'adsorption (J/mol) ;

K_T , constante de Temkin (L/mg).

Résultats et interprétations

Le tracé graphique de la relation $q_e = f(\ln C_e)$ illustré sur les **figures (V.35) ;(V.36) ;(V.37) et(V.38)** permet de déterminer $B_T = \frac{q_m RT}{\Delta Q}$ et l'introduction de la valeur q_m déduite de la linéarisation de l'équation de Langmuir, permet de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ .

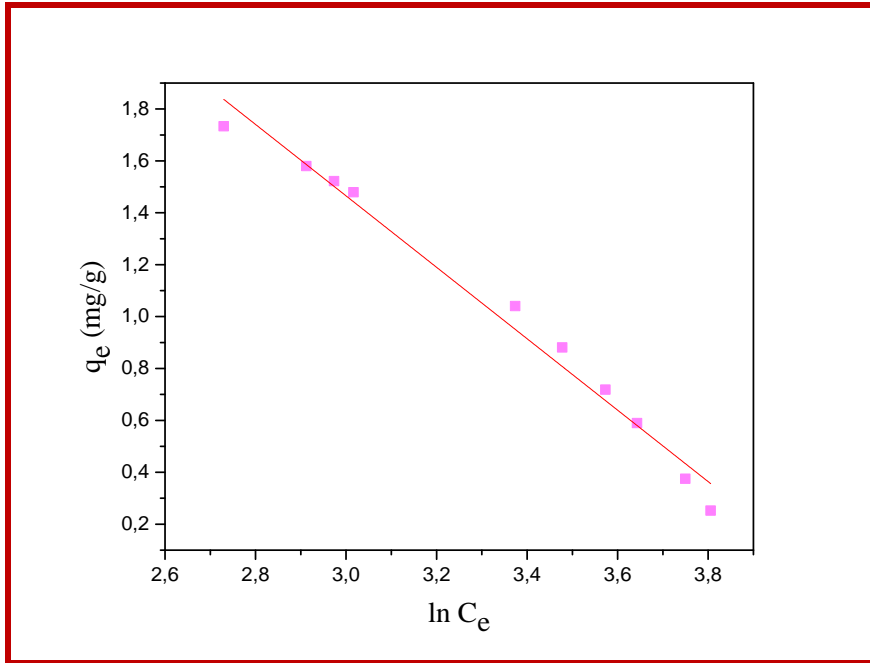


Figure V.31 : Isotherme de Temkin PND/Bemacid Rouge

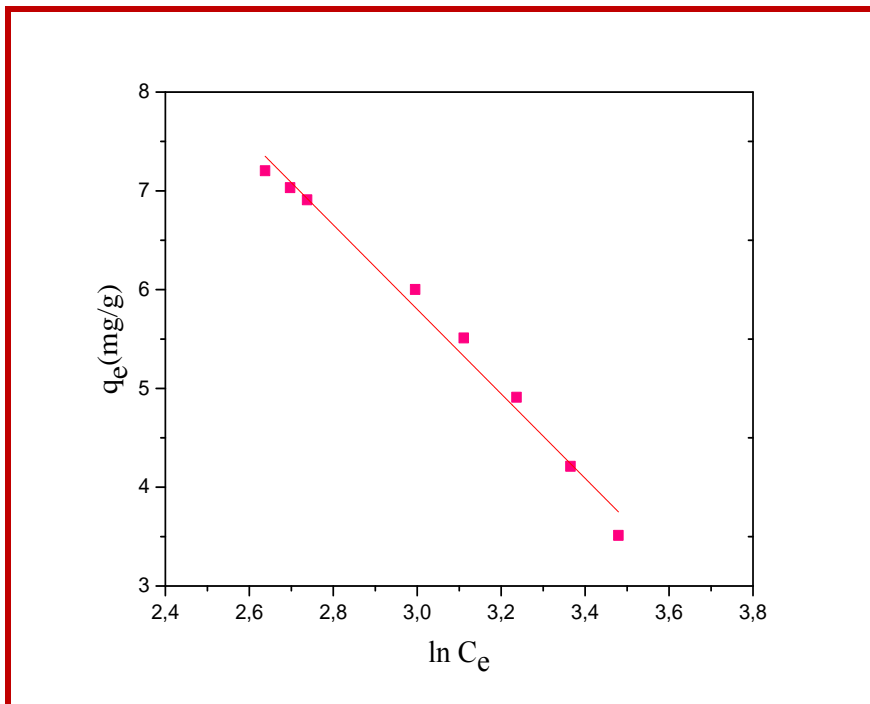


Figure V.32: Isotherme de Temkin charbon activé/Bemacid Rouge

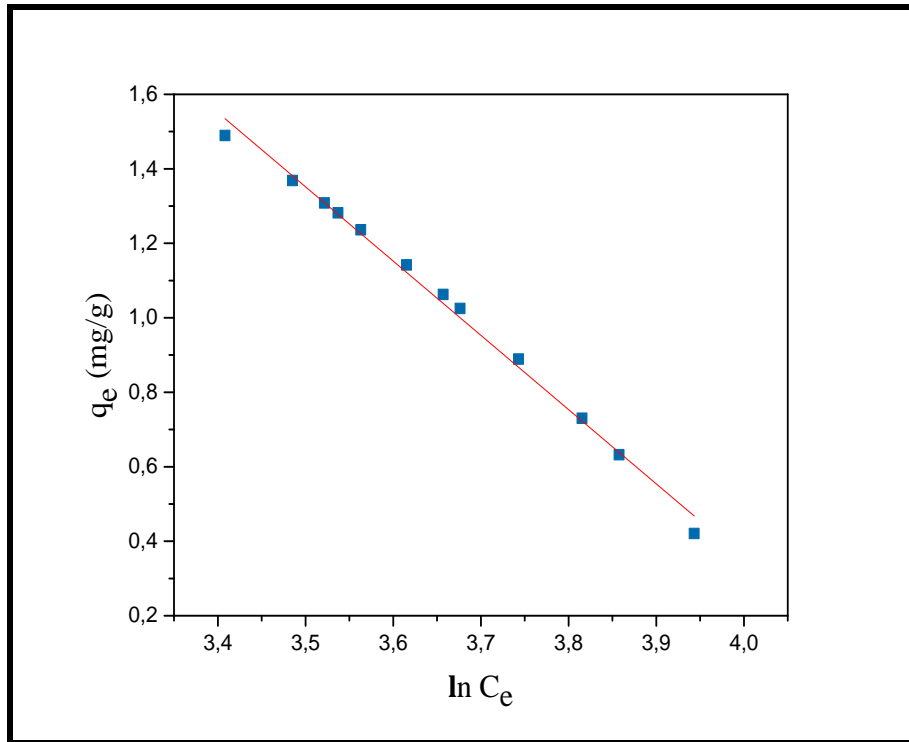


Figure V.33: Isotherme de Temkin PND/Bemacid Bleu

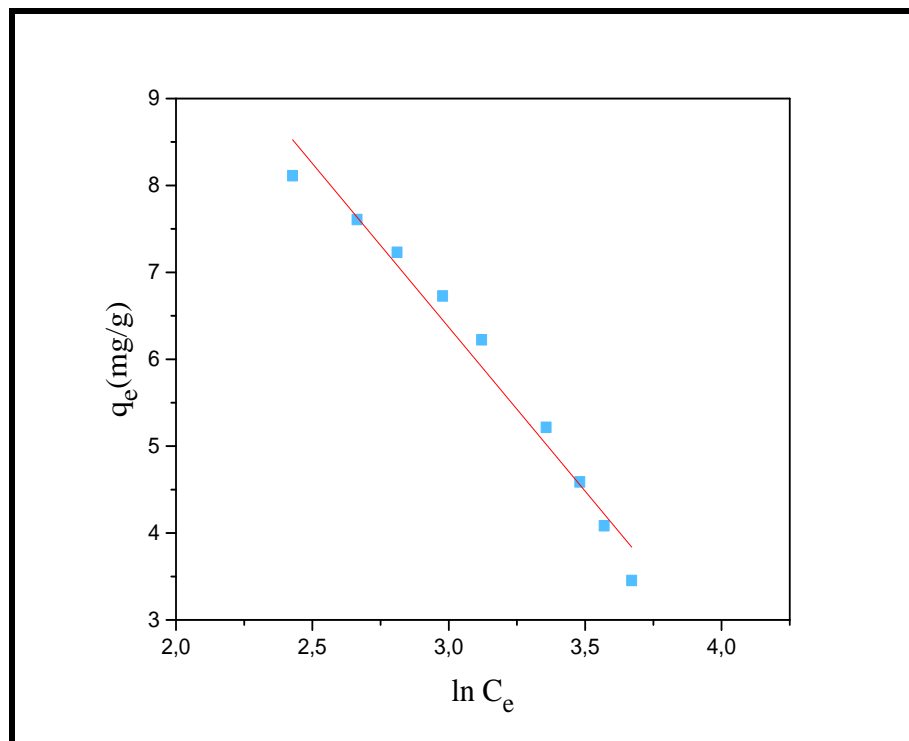


Figure V.34: Isotherme de Temkin charbon activé / Bemacid Bleu

Le coefficient de régression élevée jusqu'à 0.99 obtenu par la linéarisation des points expérimentaux d'adsorption des deux colorants par les deux adsorbants démontre que notre étude s'accorde assez bien avec l'isotherme de Temkin les résultats sont regroupés sur les



Tableaux (5.1) et (5.2).

V.3.4 Modèle de DUBININ-RADUSHKEVICH

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir.

Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores (Kennedy et al. 2007). L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = e^{-K_D \varepsilon^2} \tag{Équation 20}$$

q_{mDR} , capacité maximum d'adsorption dans les micropores ;

K_D , constante ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$) reliée à l'énergie d'adsorption par

$$E = \frac{1}{\sqrt{K_D}} \tag{Équation 21}$$

$$\varepsilon, \text{ potentiel de Polanyi } (\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}) = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

R, constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

T, température absolue (K).

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - K_D \varepsilon^2 \tag{Équation 22}$$

Résultats et interprétations

Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 sur les figures (V.39) ; (V.40) ; (V.41) et (V.42) permet d'atteindre q_{mDR} et E.

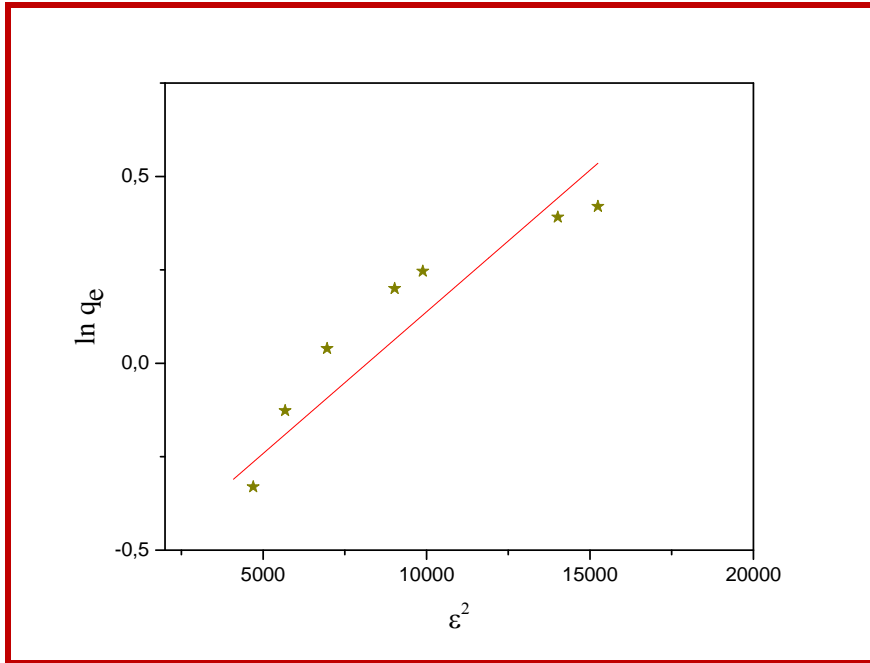


Figure V.35: Isotherme de Dubinin–Radushkevich PND/Bemacid Rouge

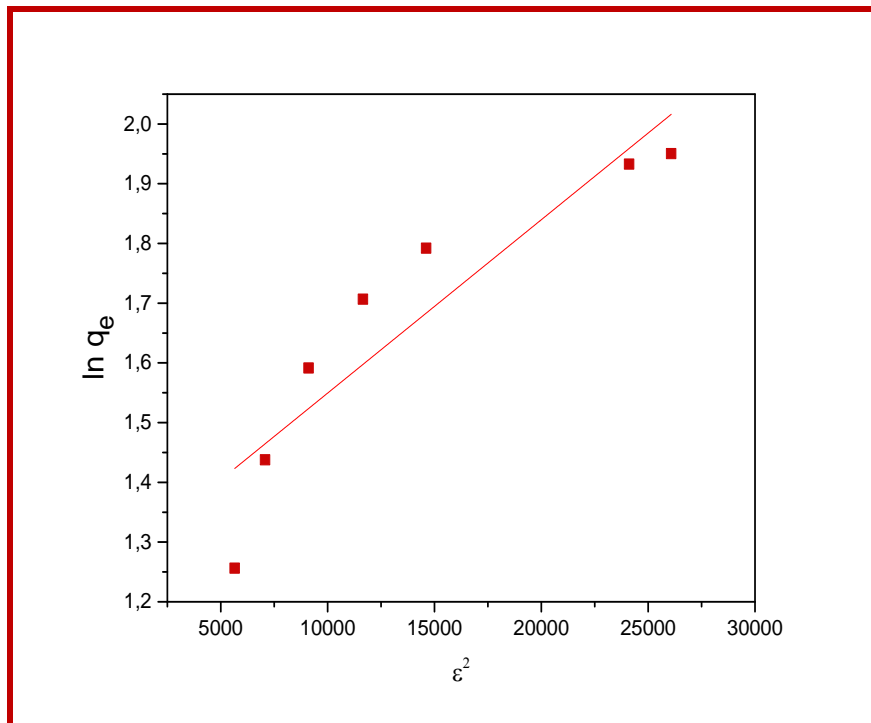


Figure V.36: Isotherme de Dubinin-Radushkevich charbon activé/Bemacid Rouge

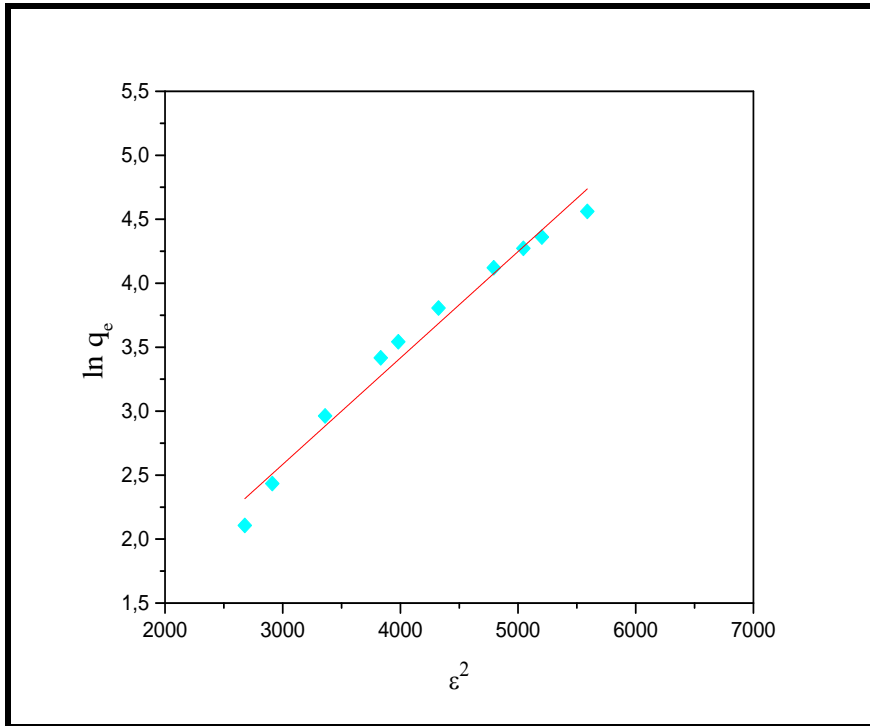


Figure V.37: Isotherme Dubinin-Radushkevich PND/Bemacid Bleu

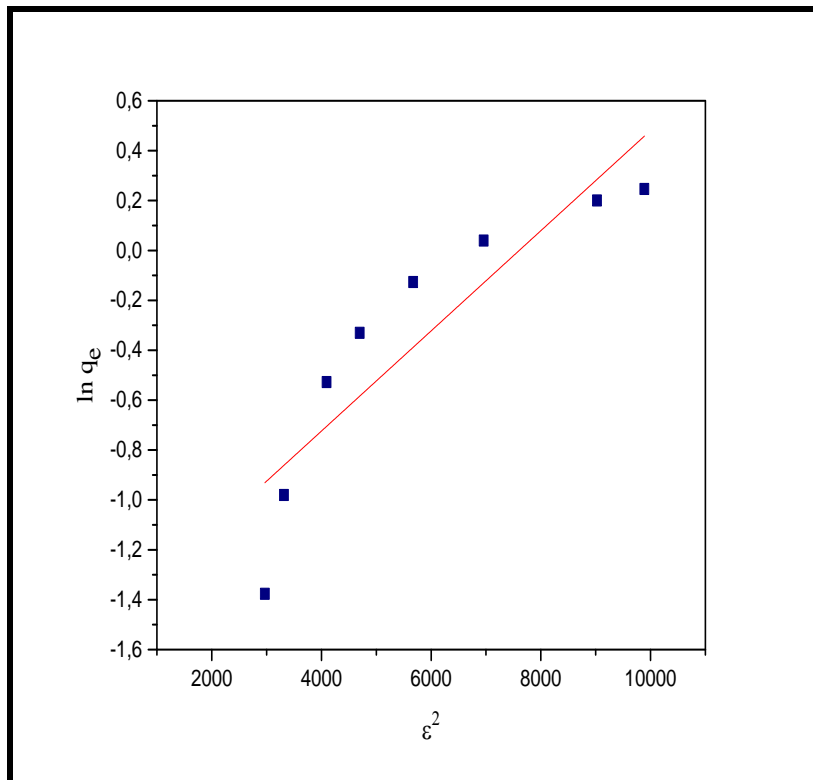


Figure V.38: Isotherme de Dubinin-Radushkevich charbon activé/Bemacid Bleu



- La linéarisation de l'équation de Dubinin-Radushkevich obtenue sur les **figures (V.39) ;(V.40)** confirme l'invalidité de cette isotherme pour l'adsorption du Bemacid Rouge par les deux adsorbants et le Bemacid Bleu par le charbon actif (**figure V.42**).
- L'adsorption du Bemacid Bleu par la PND montrée sur la **figure (V.41)** a fait l'exception et sa linéarisation a donné un coefficient de régression de 0.97 ce qui confirme la validité de cette isotherme pour ce cas.

V.3.5 Modèle d'Elovich

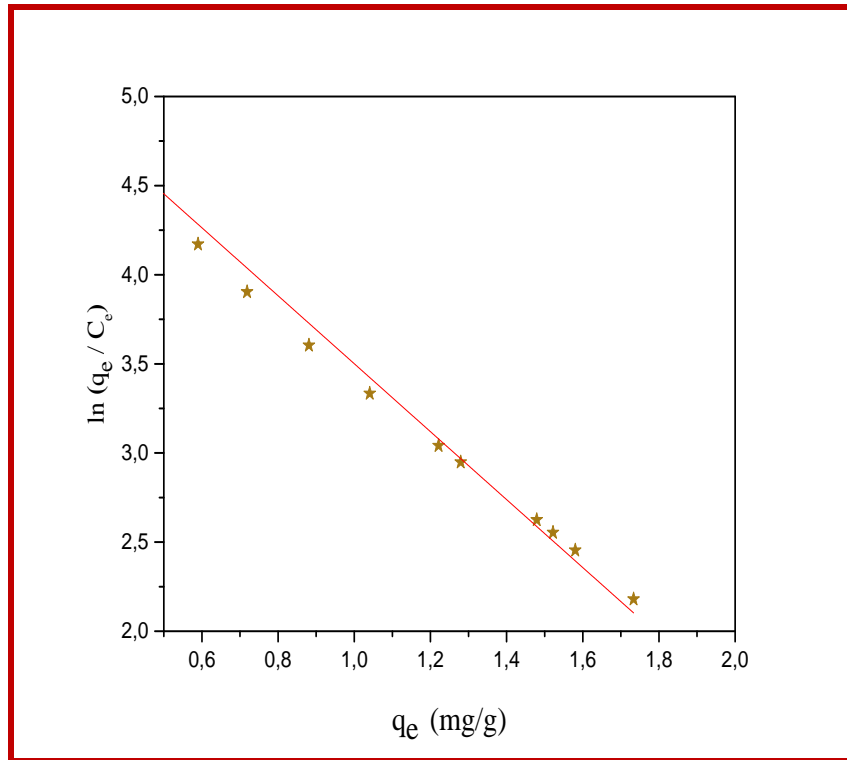
Le modèle d'Elovich [Elovich et al (1962)] est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption en multicouches. Quand ce modèle est utilisé, il est exprimé par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_E \cdot C_e \cdot e^{-\left(\frac{q_e}{q_m}\right)}$$

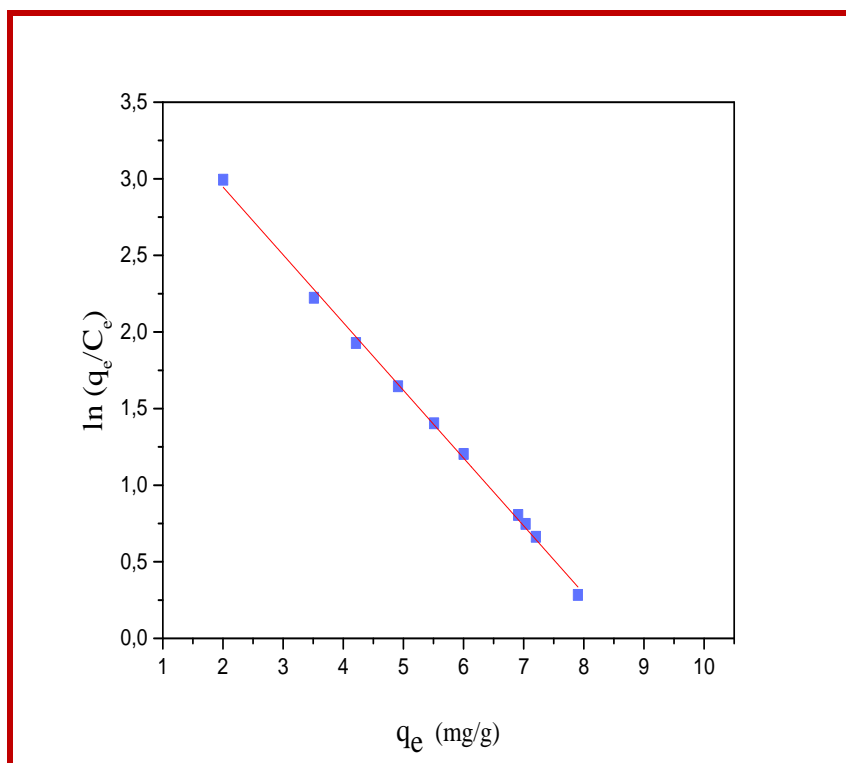
Équation 23

Résultats et interprétation

Le tracé de $\ln \frac{q_e}{C_e}$ en fonction de q_e illustré sur les **figures(V.43) ; (V.44) ; (V.45);(V.46)**, permet d'atteindre les constantes q_m et K_E .



FigureV.39: Isotherme d'Elovich PND/Bemacid Rouge



FigureV.40: Isotherme d'Elovich charbon activé/Bemacid Rouge

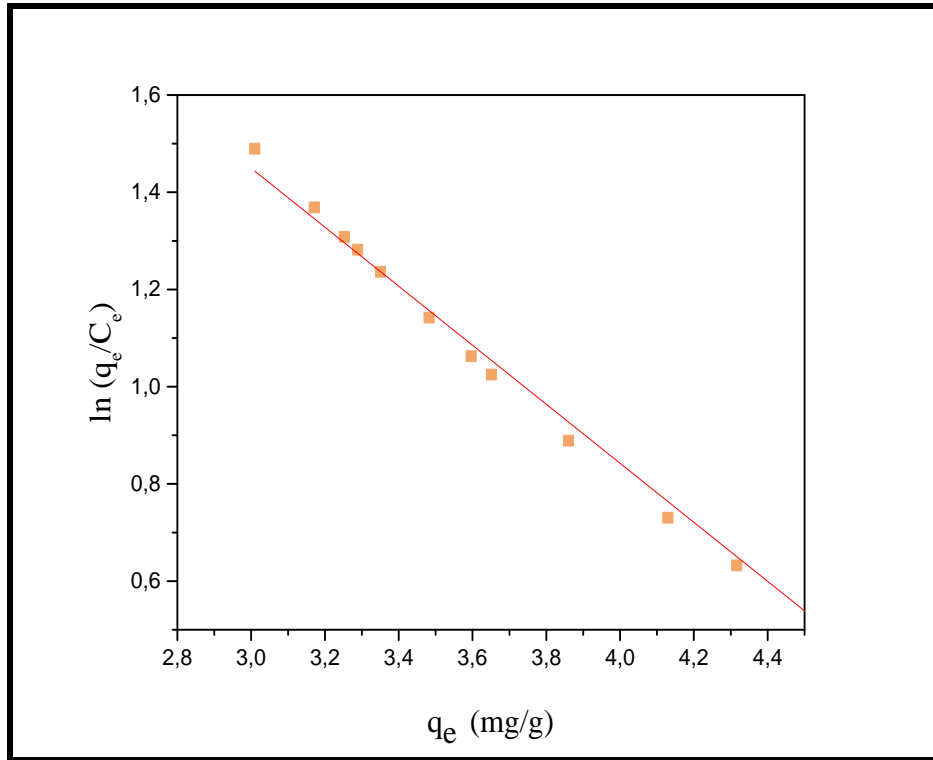


Figure V.41: Isotherme d'Elovich PND/Bemacid Bleu

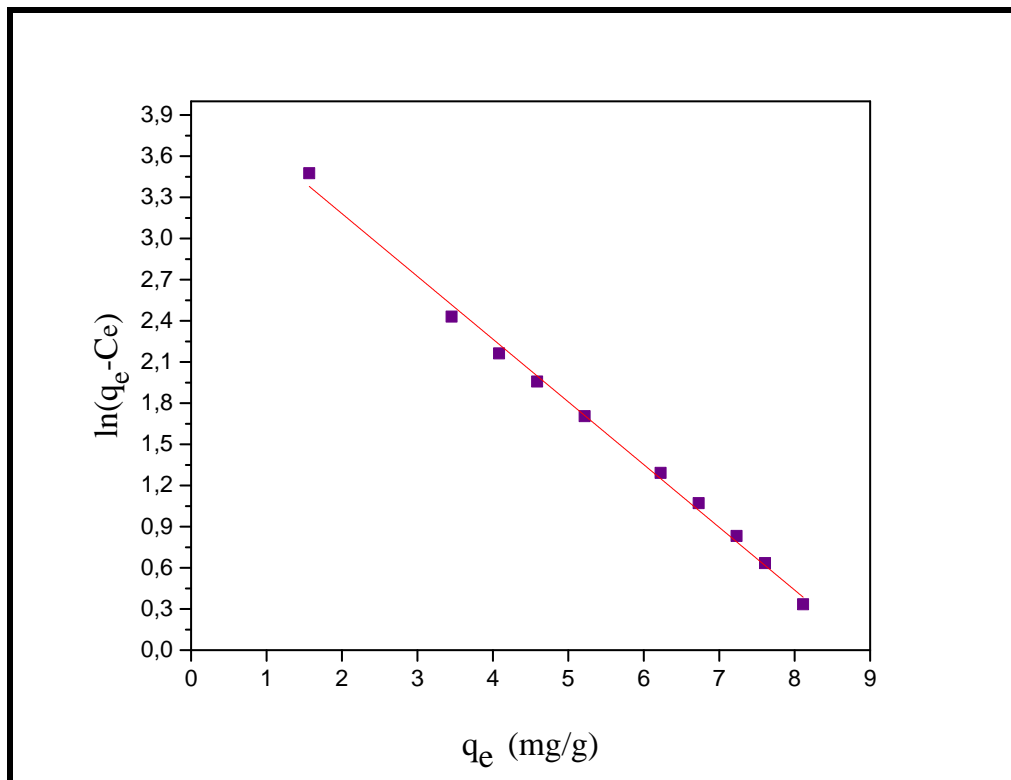


Figure V.42: Isotherme d'Elovich charbon activé/Bemacid Bleu



- D'après les résultats obtenus, en particulier les valeurs du coefficient de régression linéaire et celle de la quantité maximale extraite, nous pouvons avancer le fait que ce modèle traduit parfaitement et de façon correcte l'adsorption des deux colorants par les deux adsorbants. En plus la valeur de q_m (calculée) donnée sur les deux tableaux(V-1) ;(V-2) est très proche de la valeur expérimentale pour tout les couples adsorbat/adsorbant étudiés $q_{BR/PND}=1.73.q_{BR/CA}=9.6$; $q_{BB/PND}=1.48$; $q_{BB/CA}=9.62$.

Tableau V-1 : Valeurs des paramètres des isothermes d'adsorption du Bemacid Rouge

Modèle	Constantes	Noyaux de dattes	Charbon activé
Freundlich	R^2	0,94	0,95
	$1/n$	0,53	0,21
	$K_F(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	28.5	3.47
Langmuir	R^2	0,91	0,86
	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	20.5	5.17
	$K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	20.32	1.03
	R_L	0,94	1,44
Dubinin-Radushkevich	R^2	0,85	0,84
	$q_s(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1.5	1,06
	$K_D(\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2})$	-0.62	1.25
Temkin	R^2	0,98	0,97
	$B_T(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	27.40	24.03
	$K_T(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.25	2.35
	$\Delta Q (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	18.07	1.93
Elovich	R^2	0,98	0,99
	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1.8	10.3
	$K_E(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	221.4	46.06



Tableau V-2: Valeurs des paramètres des isothermes d'adsorption du Bemacid Bleu

Modèle	Constantes	Noyaux de dattes	Charbon activé
Freundlich	R^2	0.97	0.92
	$1/n$	0.43	0.56
	$K_F(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	38.47	539.15
Langmuir	R^2	0.91	0.92
	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	9.12	34.2
	$K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	20.04	52.63
	R_L	0.15	0.07
Dubinin-Radushkevich	R^2	0.97	0.80
	$q_s(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	0.8	1.52
	$K_D(\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2})$	4023.2	4634
Temkin	R^2	0.99	0.97
	$B_T(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	28.27	26.55
	$K_T(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.021	0.33
	$\Delta Q (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	12.36	12.58
Elovich	R^2	0.98	0.99
	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1.43	8.96
	$K_E(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	26.31	59.73



Conclusion

- A partir des valeurs du coefficient de corrélation R^2 présentées dans les **tableaux (5-1)** et **(5-2)**, le processus d'adsorption du Bemacid Rouge ainsi que le Bemacid Bleu suit les modèles de Freundlich et Temkin ainsi qu'Elovich. Ces résultats fournissent une référence à la production et à l'utilisation de ces deux adsorbants comme adsorbants potentiels dans la rétention de ce colorant (Li et al. 2016).
- Selon les valeurs regroupées sur les tableaux **(5-1)** et **(5-2)**, le modèle de Freundlich assume que la distribution des anions de l'adsorbat se fait sur des sites de différentes énergies, avec possibilité d'interactions entre les anions de chaque colorant.
- Notons que la valeur de $(0 < \frac{1}{n} < 1)$ confirme que l'adsorption est favorable pour tous les cas étudiés.
- On remarque d'après les résultats de l'isotherme de Langmuir que $0 < R_L < 1$ ce qui correspond à un processus d'adsorption favorable du Bemacid Rouge par la PND et de Bemacid Bleu par les deux matériaux élaborés. Ceci se traduit par la fixation en monocouche de l'adsorbat sur des sites de même énergie et sans interactions entre les molécules adsorbées (Fouad 2019).
- Les résultats de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich montrés sur le **(tableau 5-1)** ont donné de faibles coefficients de régression pour l'adsorption du Bemacid Rouge par la PND et par le charbon activé. Les résultats obtenus pour l'adsorption du Bemacid Bleu par le Charbon activé **(tableau 5-2)**, laissent supposer que l'adsorption n'est pas traduite par ce modèle.
- L'adsorption du Bemacid Bleu par la PND est traduite par le modèle de Dubinin-Radushkevich vu son coefficient de régression élevé comme c'est donné sur le tableau **(5-1)** donc ce modèle traduit bien l'adsorption du couple adsorbant adsorbat étudié.
- L'équation de Temkin conduit au calcul de la variation de l'énergie d'interaction et vu le coefficient de régression R^2 obtenu sur les **tableaux (V-1)** et **(V.2)** on peut dire que ce modèle est validé pour tous les cas étudiés.



- Le modèle d'Elovich reste le modèle qui a donné les meilleurs résultats pour tous les couples adsorbant/adsorbat étudiés, ce qui nous confirme l'adsorption en multicouches des colorants par les deux matériaux élaborés.

V.4 Cinétique d'Adsorption

Introduction

L'ensemble de la littérature sur la cinétique considère que l'adsorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité (**figure 5.46**) (Mardini 2008):

- ✓ la diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant (diffusion externe),
- ✓ la diffusion dans les pores de l'adsorbant, (diffusion intra-particulaire)
- ✓ la réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

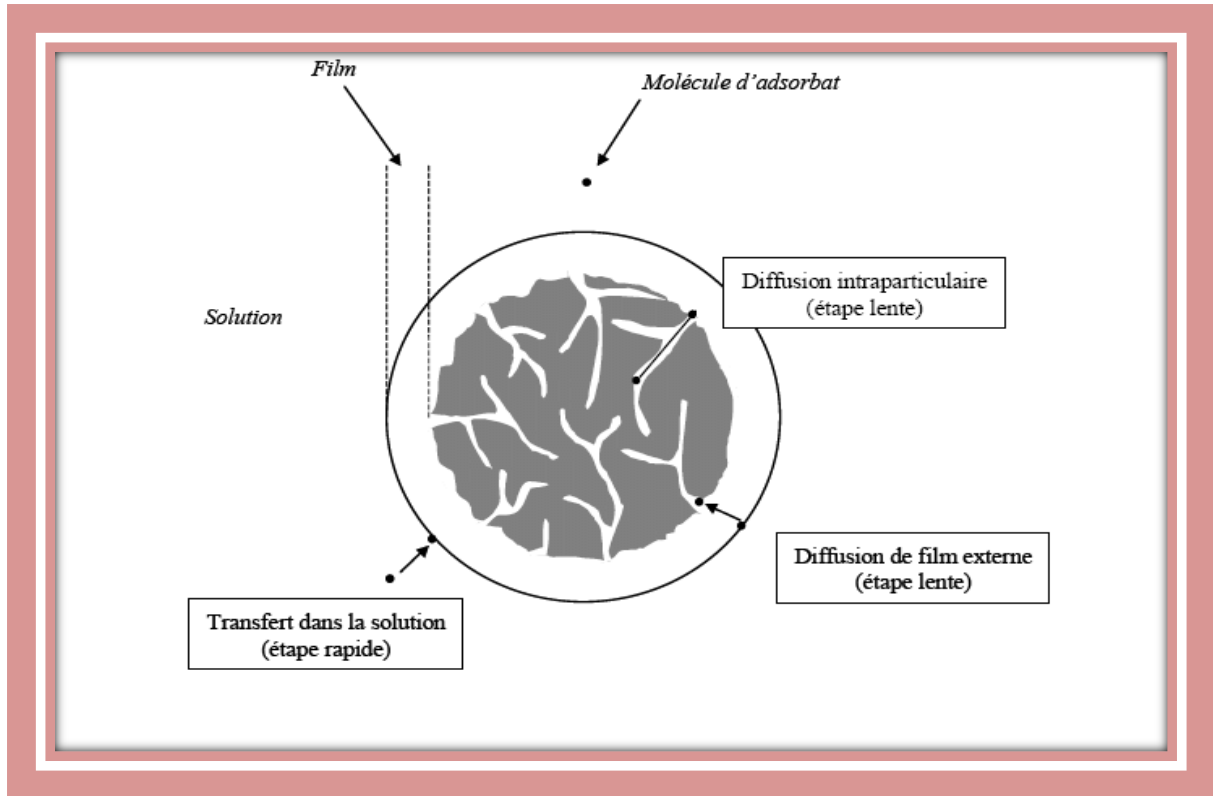


Figure V.43 : Etape de transfert de masse pour le processus d'adsorption (Mardini 2008)

V.4.1 Diffusion externe

L'expression cinétique suivante ou toute expression similaire, est très souvent citée et utilisée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase liquide vers une autre phase, notamment solide :

$$-\frac{dC_t}{dt} = k \left(\frac{a}{V} \right) (C_t - C_e) \quad \text{Équation 24}$$

D'où

C_t : concentration à l'équilibre du soluté en solution au temps t en (mg/l) ;

a : aire de l'interface solide/liquide ;

V : volume de solution (en L).



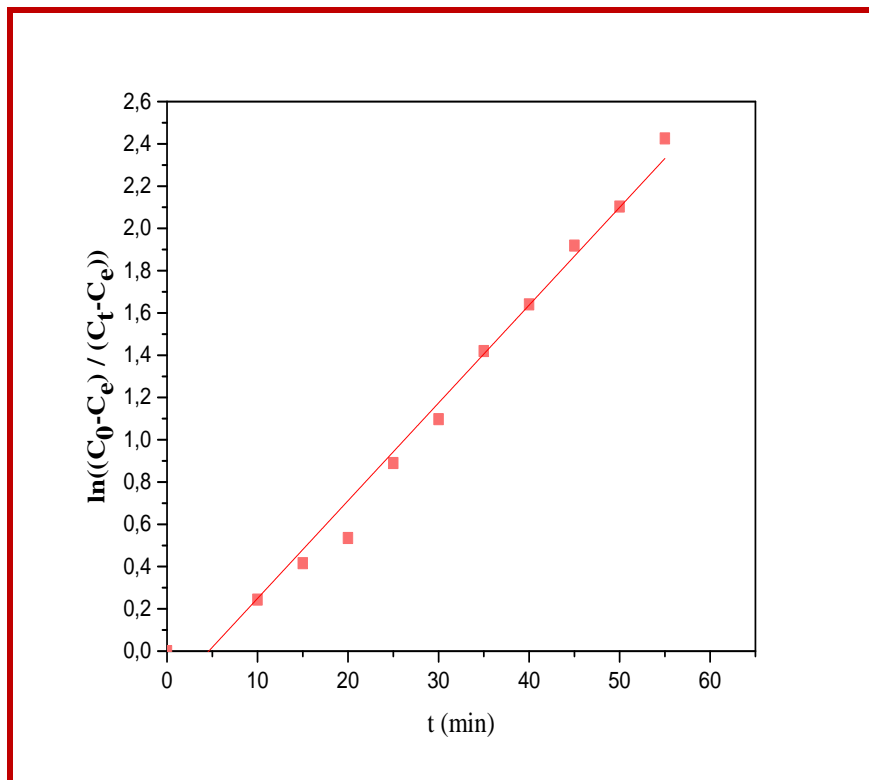
La forme intégrée est :

$$\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = k \left(\frac{a}{V} \right) t = kt \quad \text{Équation 25}$$

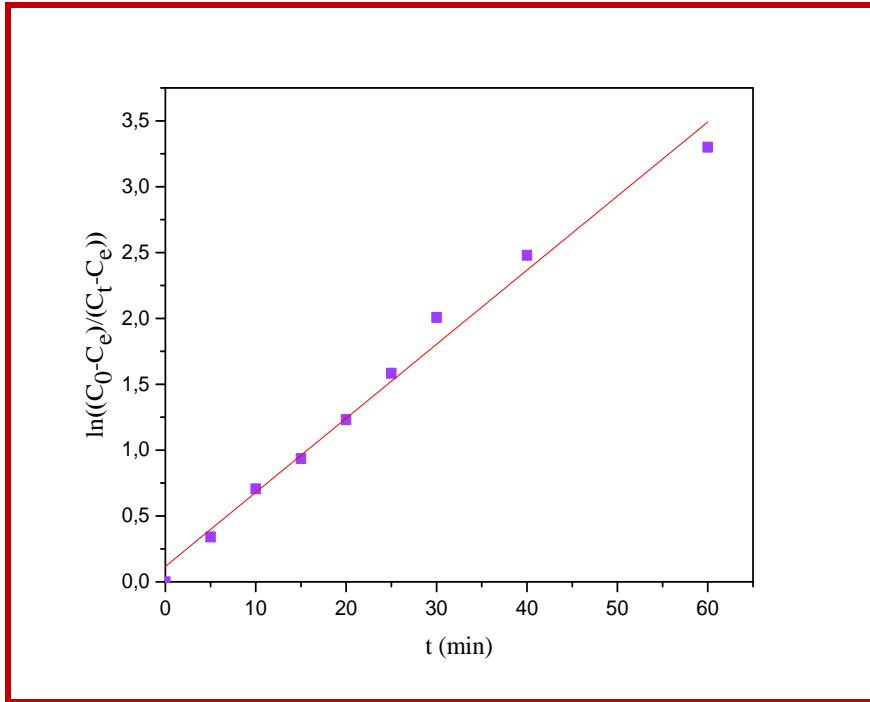
Un simple tracé de $\ln [(C_0 - C_e)/(C_t - C_e)]$ en fonction du temps de réaction devrait permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction (Fouad 2019).

Résultats et interprétation

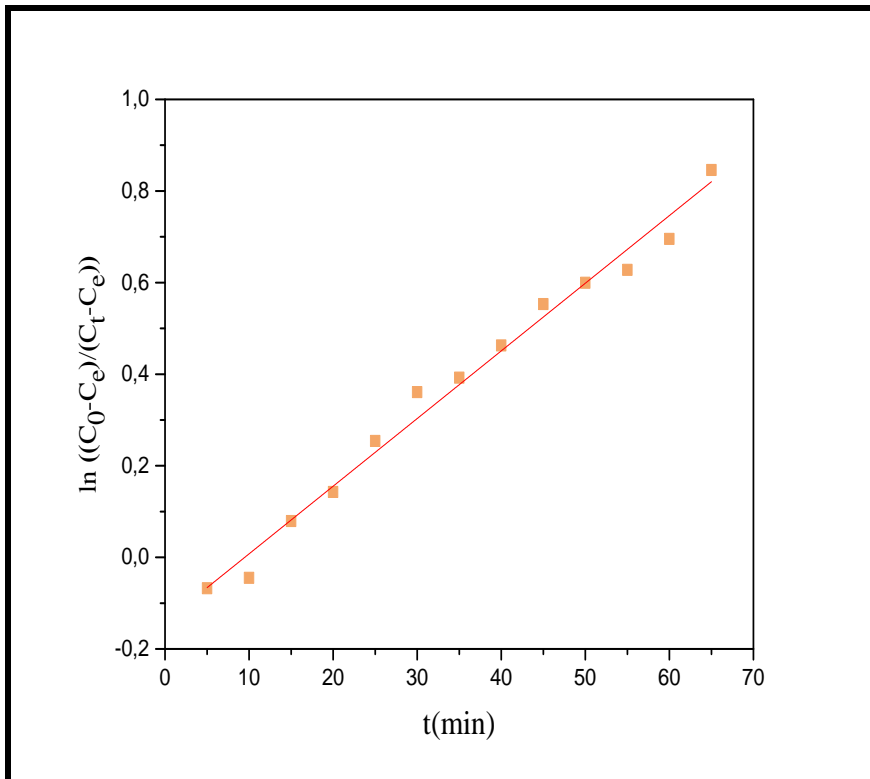
Par ailleurs, la forme linéarisée de cette expression cinétique est similaire à celle de la cinétique du pseudo-premier ordre de la réaction d'adsorption proprement dite [$\ln (q_e - q_t) = f(t)$], exposée ci-dessous sur les **figures(5.47) ; (5.48) ;(5.49) ;(5.50)**.



FigureV.44 : Diffusion externe Bemacid Rouge/PND



FigureV.45: Diffusion externe Bemacid Rouge/charbon activé



FigureV.46: Diffusion externe Bemacid Bleu/PND

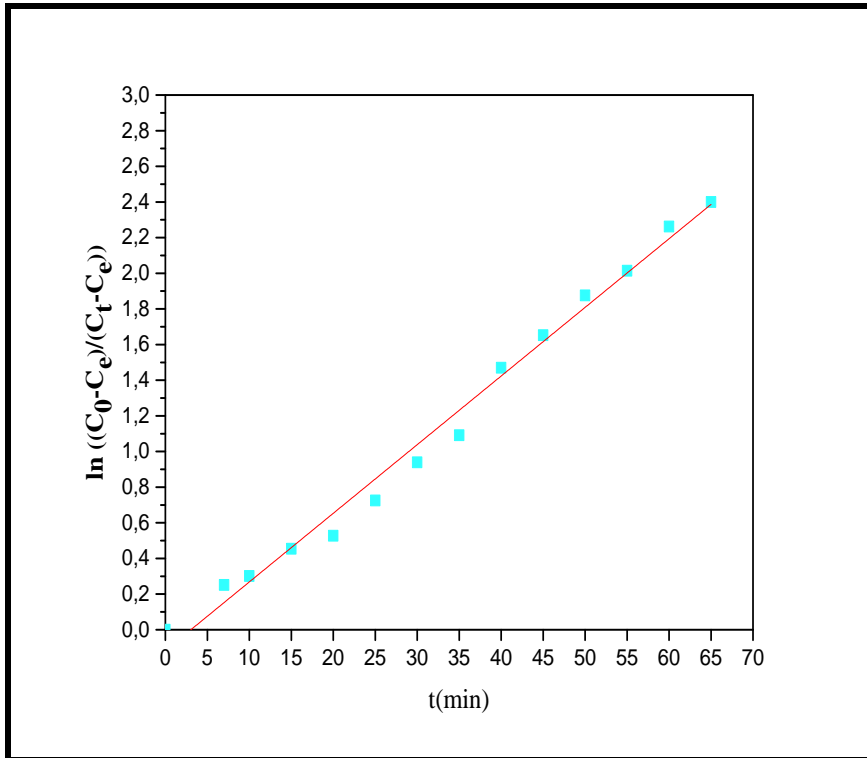


Figure V.47: Diffusion externe Bemacid Bleu/charbon activé

Le tracé de $\ln([C_0 - C_e]/[C_t - C_e])$ en fonction du temps permet d'atteindre les valeurs

Des constantes de la diffusion externe (**tableau V.3**).

- Au vu des valeurs obtenues de k' et de R^2 , nous constatons que ce modèle conduit à une bonne corrélation des points expérimentaux, pour les deux adsorbants et les deux colorants ce qui nous permet de dire que la diffusion externe représente une étape déterminante pour l'ensemble de la réaction d'adsorption des colorants sur les deux adsorbants. Les sites d'adsorption actifs que comportent les adsorbants sur leur surface externe sont facilement accessibles.

V.4.2 Diffusion intra-particulaire

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur les travaux de Weber et Morris [Weber et al (1963)] portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Ces



travaux montrent que la quantité adsorbée (q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k).

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad \text{Équation 26}$$

k_{id} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire

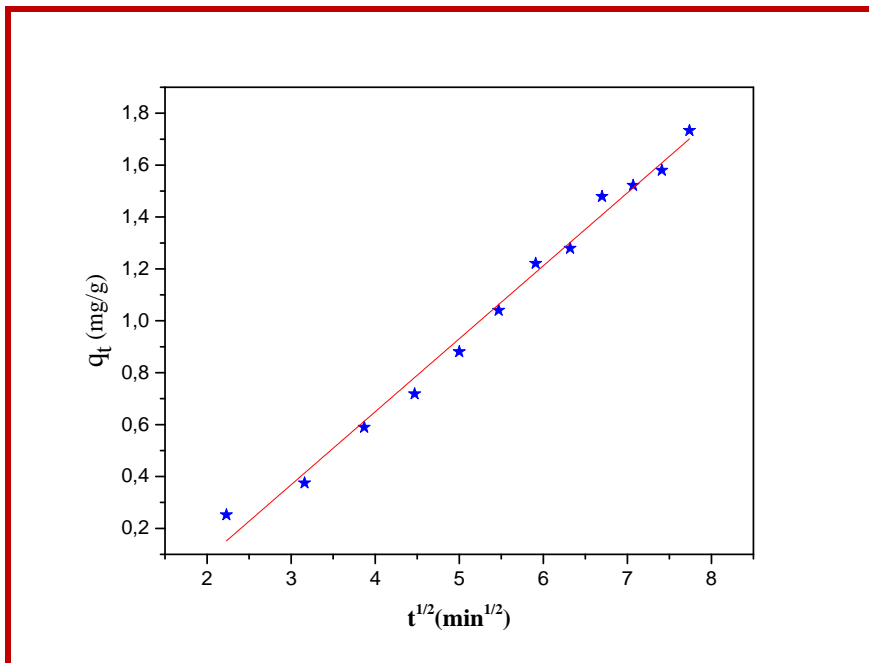
C : constante

Ou encore (El Qada E.N., Allen S.J. 2007) ;(Sarkar M, Acharya P.M 2003) par :

$$q_t = k_p \cdot t^{1/2} \quad \text{Équation 27}$$

Résultats et interprétation.

Les tracés de q_t en fonction de $t^{1/2}$ de la réaction illustrés sur les figures(V.48) ;(V.49) ;(V.50) ;(V.51), permettent d'évaluer si l'étape de diffusion intra particulaire est déterminante pour l'ensemble de la réaction de chaque couple étudiés adsorbant/adsorbat.



FigureV.48:Diffusion intra-particulaire Bemacid Rouge/PND

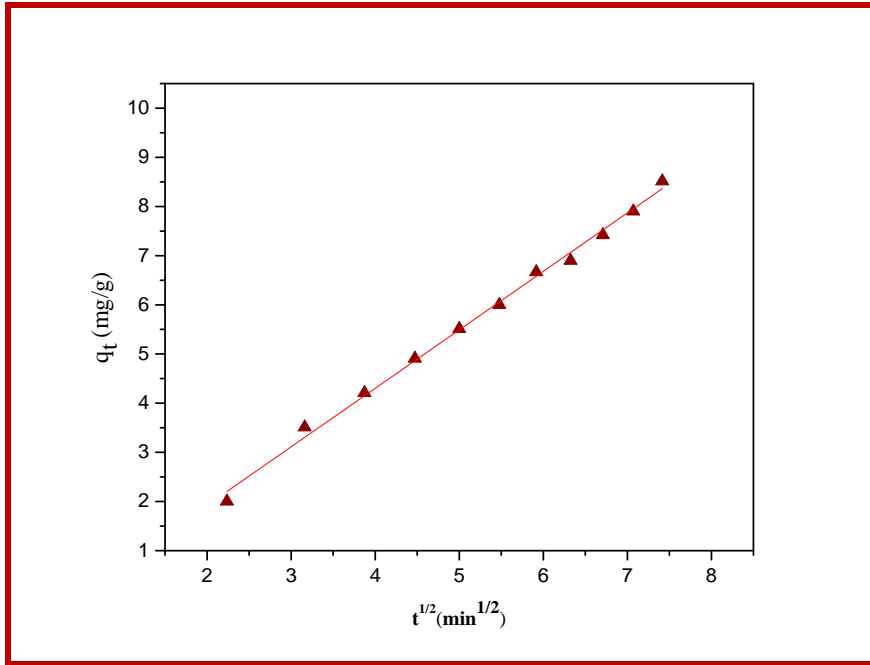


Figure V.49: Diffusion intra-particulaire Bemacid Rouge/charbon activé

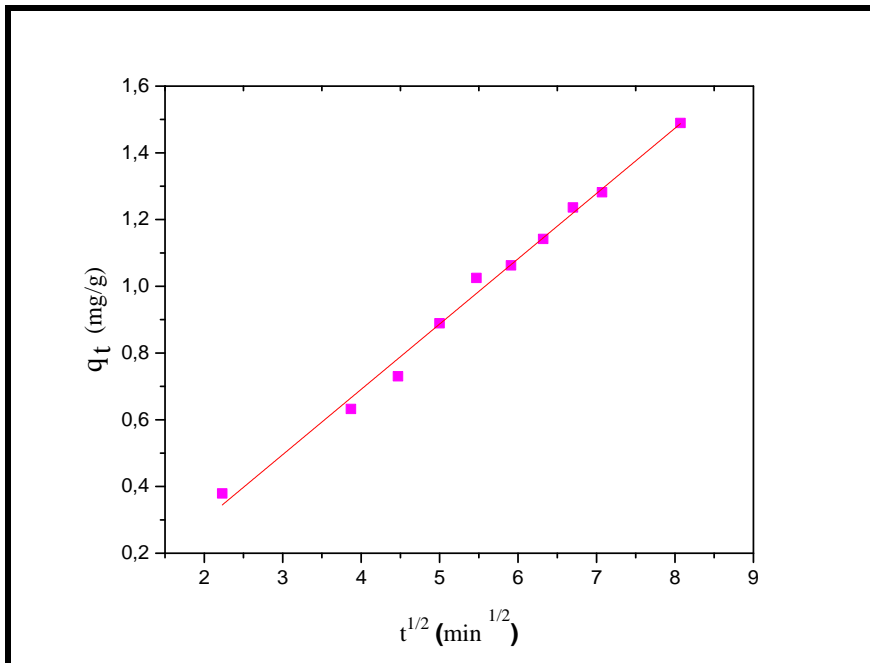


Figure V.50: Diffusion intra-particulaire Bemacid Bleu/PND

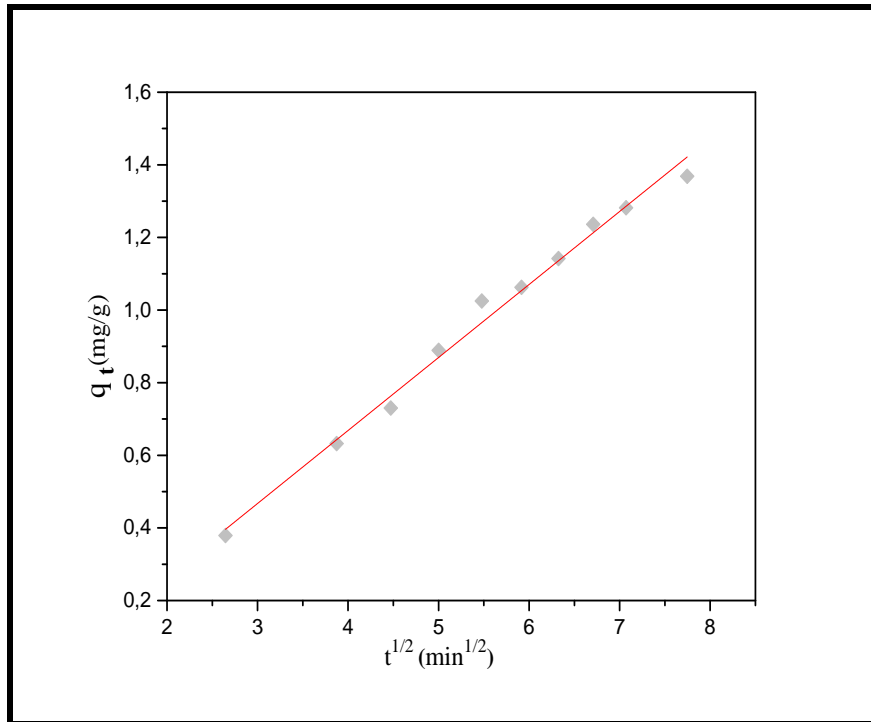


Figure V.51: Diffusion intra-particulaire Bemacid Bleu/charbon activé

D'après les valeurs des constantes obtenues (**tableau V.3**) le modèle de diffusion intra-particulaire donne une bonne approche de la droite pour les domaines situés au début des temps de la cinétique. La réaction de surface est plus rapide dans les premières minutes du temps de contact, à cause de la disponibilité de sites libres sur la surface des deux matériaux élaborés.



Tableau V-3 : Valeurs de constantes de diffusion de l'adsorption du Bemacid Rouge et Bemacid Bleu sur la PND et charbon activé

<i>Paramètres de la diffusion externe</i>				
	<i>Bemacid Rouge</i>		<i>Bemacid Bleu</i>	
<i>Le matériau</i>	<i>k'(cm³.L⁻¹)</i>	<i>R²</i>	<i>k'(cm³.L⁻¹)</i>	<i>R²</i>
<i>PND</i>	6.394	0.99	0.014	0.98
<i>Charbon activé</i>	0.11	0.98	0.038	0.98

<i>Paramètres de l'équation de la diffusion intra-particulaire</i>				
	<i>Bemacid Rouge</i>		<i>Bemacid Bleu</i>	
<i>Le matériau</i>	<i>k_{id} (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>	<i>k_{id} (min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
<i>PND</i>	5.62	0.98	0.197	0.99
<i>Charbon activé</i>	1.25	0.93	0.2	0.99

V.4.3 Etape de réaction de surface

V.4.3.1 Expression de pseudo-premier ordre

L'expression de pseudo-premier ordre, toujours citée, est de la forme(Lagergren1898) :

$$+ \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Équation 28}$$

Ou la forme linéaire est donnée par l'équation



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

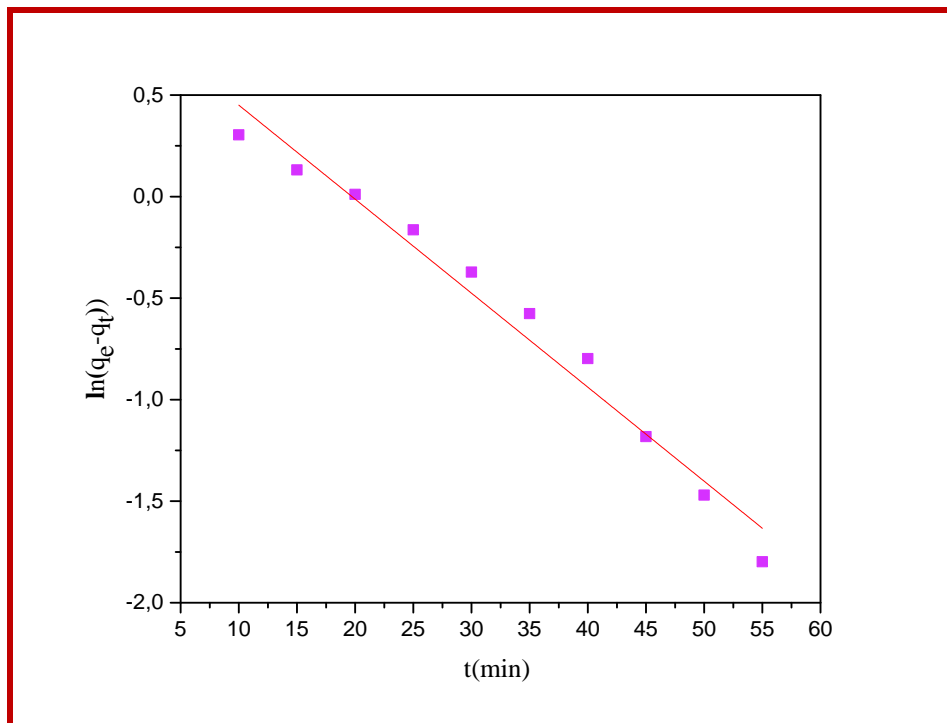
Équation 29

Cette expression est celle d'une cinétique du pseudo-premier ordre global pour la réaction d'adsorption, avec un ordre partiel 1 par rapport à la concentration en sites libres et un ordre partiel 0 par rapport au soluté en solution.

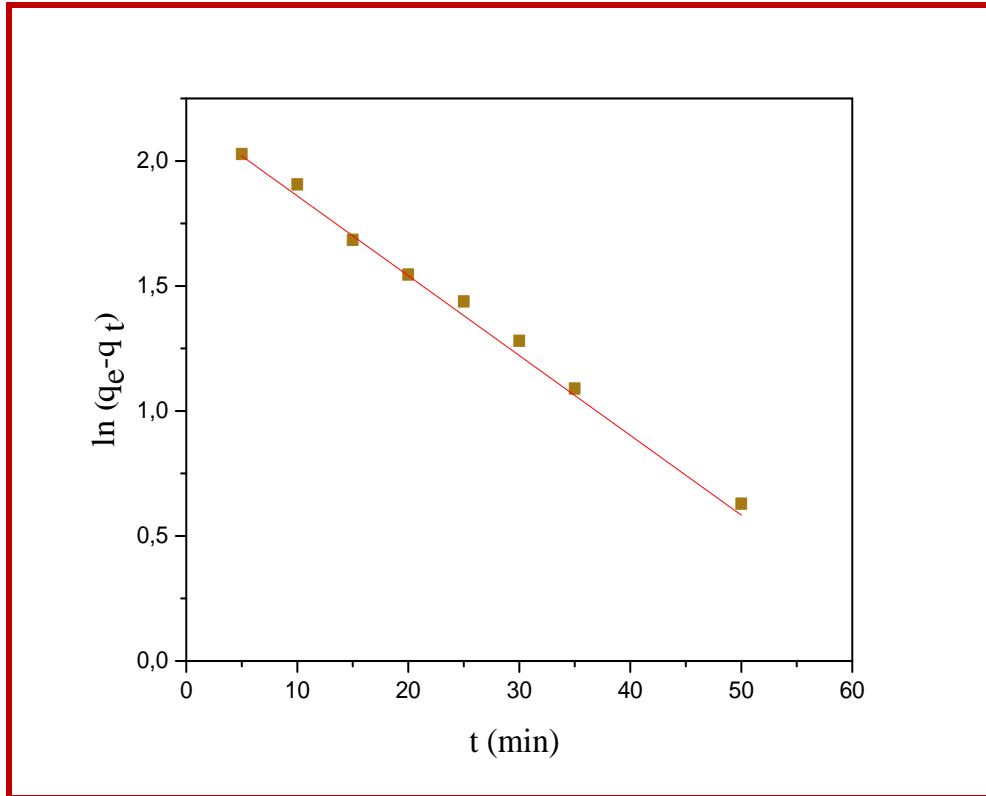
Résultats et interprétation.

Les figures(V.56) ;(V.57),(V.58)et(V.59)représentent la linéarisation du pseudo premier ordre.

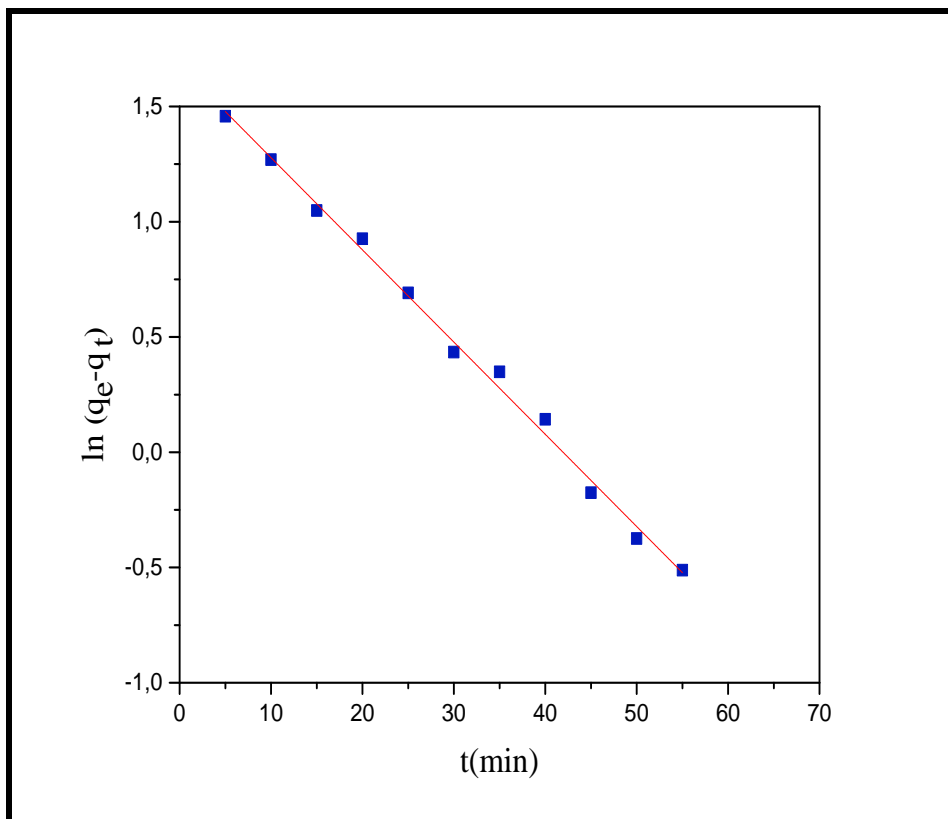
Les résultats des constantes calculées à partir de cette linéarisation sont regroupés dans les tableaux (V-4) et (V-5).



FigureV.52 : Pseudo premier ordre Bemacid Rouge/PND



FigureV.53 : Pseudo premier ordre Bemacid Rouge/charbon activé



FigureV.54: Pseudo premier ordre Bemacid Bleu/PND

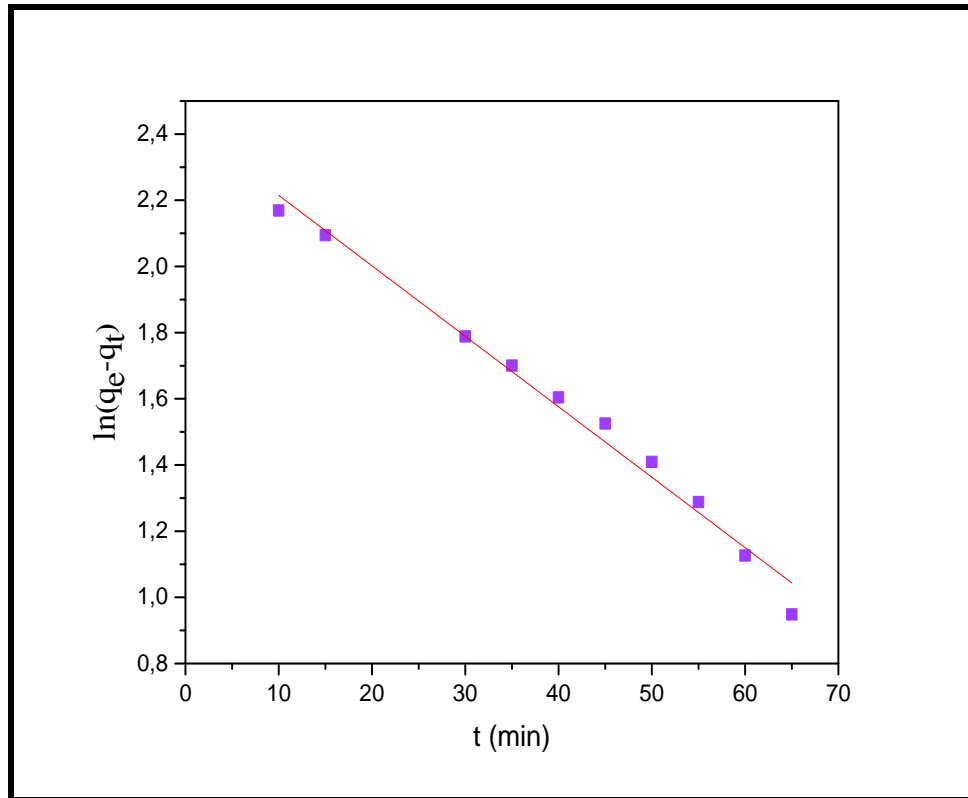


Figure V.55 : Pseudo premier ordre Bemacid Bleu /charbon activé

Au vu des valeurs calculées de k_1 , q_e et R^2 données sur les tableaux (V-4) ;(V-5), il s'avère que le modèle du pseudo Premier ordre traduit bien la réaction d'adsorption du Bemacid Rouge /PND ; Bemacid Bleu/PND et Bemacid Bleu /charbon activé. Ce modèle, en faveur d'une diffusion inter-particulaire contrôlée (Allen s.j., Q. GAN 2005), est désavoué par la valeur expérimentale de la quantité de colorant adsorbée q_e calculée par l'application de ce modèle qui est très proche par rapport à la quantité fixée à l'équilibre enregistrée expérimentalement $q_e (BR/PND)=1.56$; $q_e (BB/PND)=1.48$; $q_e (BB/CA)=9.62$.

Le couple adsorbant/adsorbant Bemacid Rouge/charbon activé fait l'exception pour ce modèle Avec un coefficient moins important $R^2= 0.93$ ce qui confirme l'invalidité de ce modèle sur cette adsorption.



V.4.3.2 Pseudo-second ordre

L'équation du pseudo-second ordre utilisée est basée sur la capacité de sorption de la phase solide, le modèle du pseudo-second ordre supposant que la chimisorption peut être l'étape de contrôle du débit dans les processus d'adsorption (QIU et al.2009; SIMONIN, 2016).

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-second ordre [(Blanchard G., Maunaye M. 1984), Ho et al (1998-2000) ;(Kumar A., n.d.); Rudzinski et al (2007)] :

$$+\frac{dq_t}{dt}=k_2.(q_e - q_t)^2 \qquad \text{Équation 30}$$

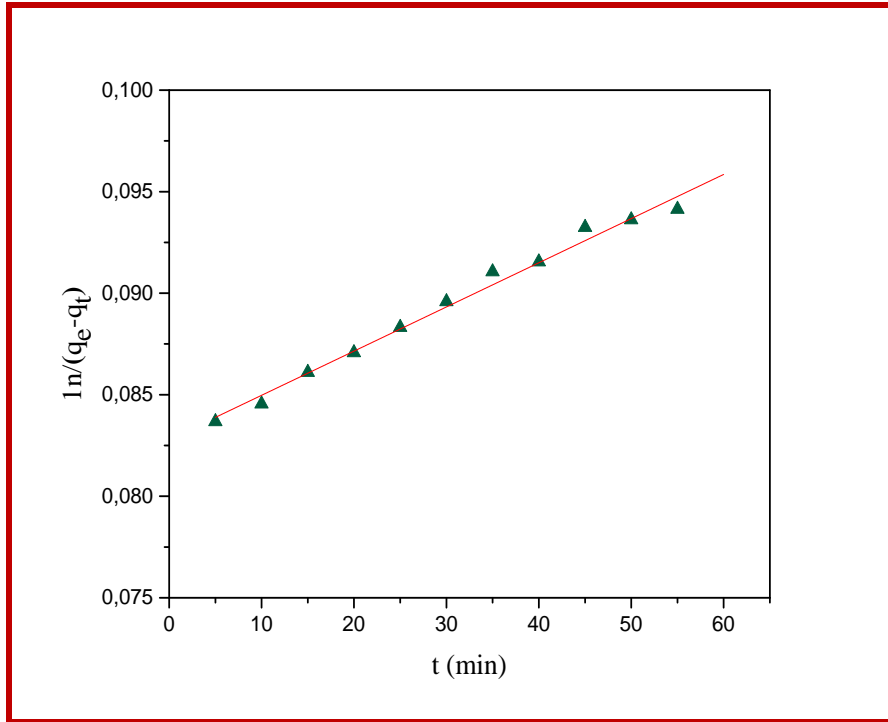
Où la forme linéaire est donnée par l'équation

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2.t \qquad \text{Équation 31}$$

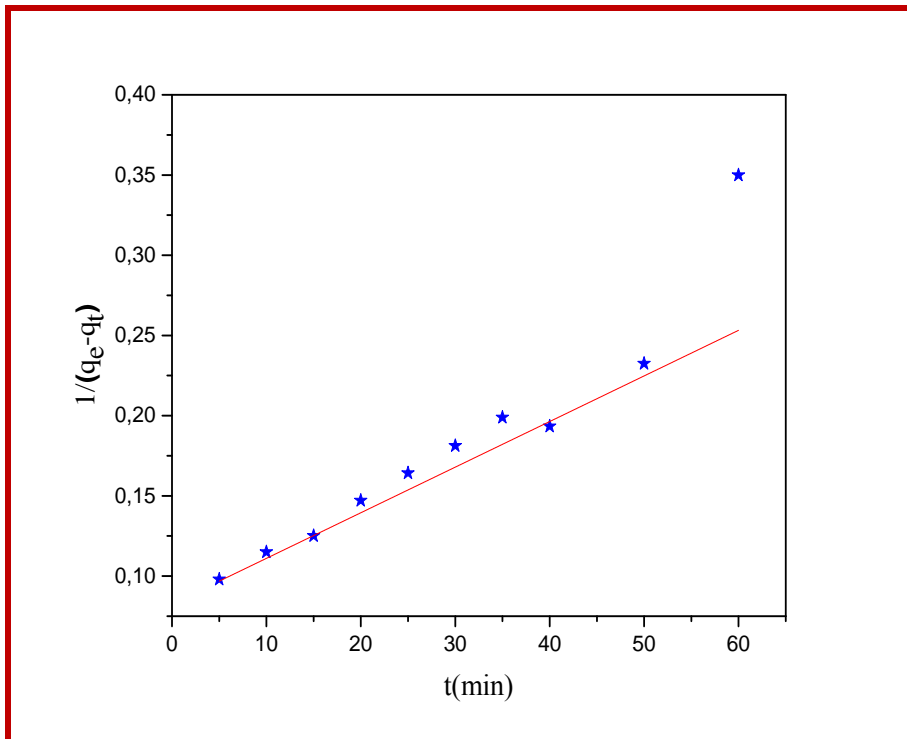
Cette expression est celle d'une cinétique de pseudo 2^{ème} ordre global pour l'adsorption, avec un ordre partiel 2 par rapport aux sites libres et ordre partiel 0 par rapport au soluté.

Résultats et interprétation.

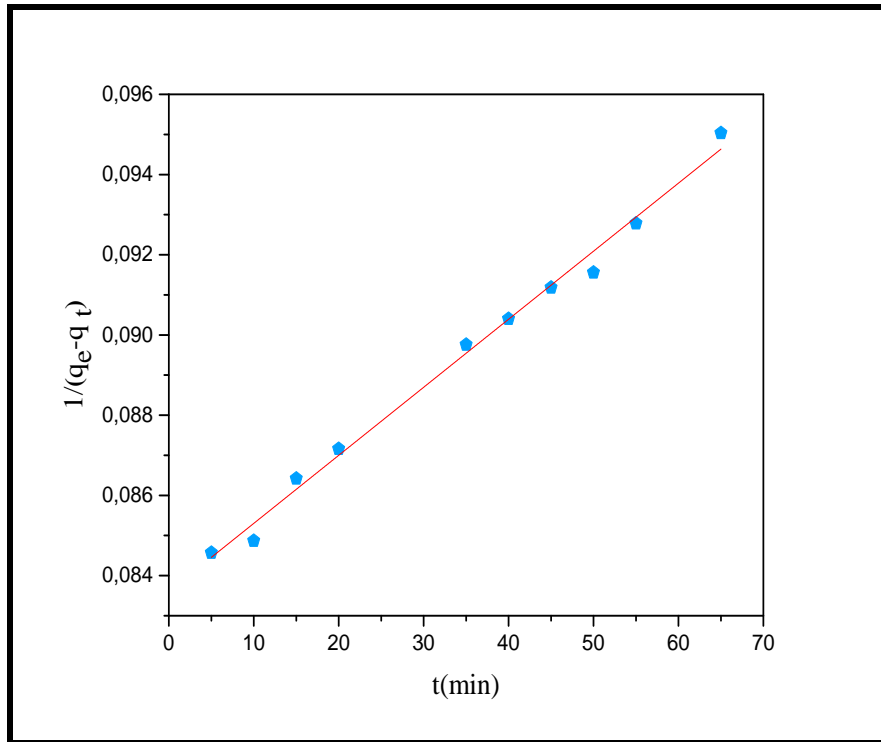
La représentation graphique de $\ln(q_e - q_t)$ par rapport à t sur les figures(V.60) ;(V.61) ;(V.62) ;(V.63) donne une droite permettant de calculer la constante k_2 .



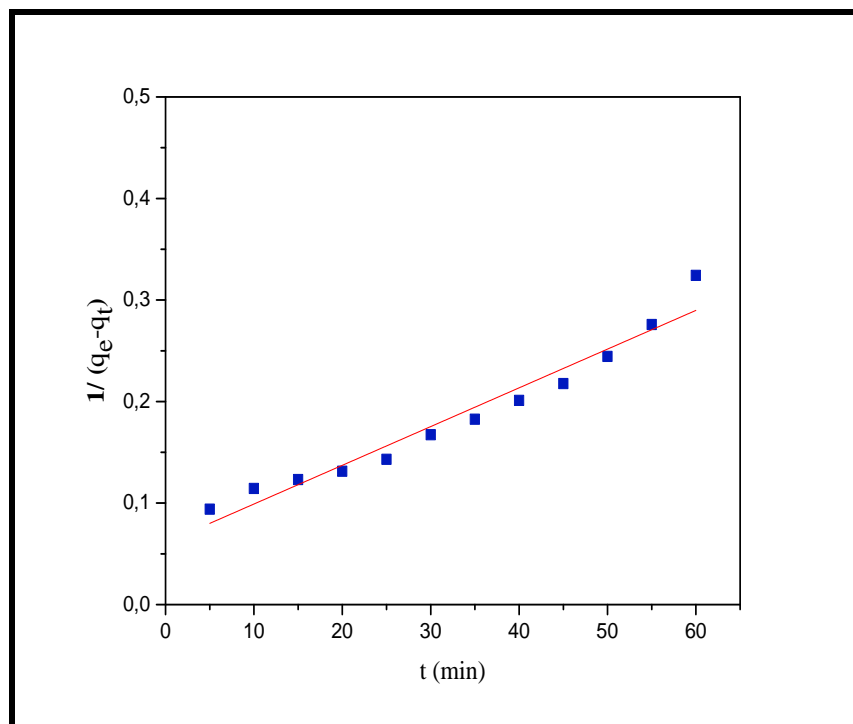
FigureV.56 : Pseudo second-ordre de Bemacid Rouge/PND



FigureV.57 : Pseudo second-ordre de Bemacid Rouge/charbon activé



FigureV.58 :Pseudo second-ordre de Bemacid Bleu/PND



FigureV.59:Pseudo second-ordre de Bemacid Bleu/charbon activé

D'après les valeurs calculées de k_1 , q_e et R^2 montrées sur les tableaux (V-4) ;(V-5) il s'avère que



Le modèle du pseudo-second ordre reflète bien la réaction d'adsorption des couples adsorbant/adsorbant étudiés, avec un coefficient de régression ($R^2 = 0,99$) qui est très proche de l'unité pour la rétention des deux colorants par le charbon activé laisse prédire une chimisorption (Qu et al. 2019).

Tableau V-4 : Valeurs des constantes des modèles cinétiques de l'adsorption des colorants par la PND et le charbon activé/ Bemacid Rouge

<i>Paramètres de l'équation du pseudo premier ordre/Bemacid Rouge</i>			
<i>Le matériau</i>	<i>q_e (mg/g)</i>	<i>k_1 (L/mg)</i>	<i>R^2</i>
<i>PND</i>	<i>1.48</i>	<i>0.04</i>	<i>0.97</i>
<i>Charbon activé</i>	<i>1805</i>	<i>0.03</i>	<i>0.93</i>
<i>Paramètres de l'équation du pseudo second ordre</i>			
<i>Le matériau</i>	<i>q_e (mg/g)</i>	<i>k_2 (L/mg)</i>	<i>R^2</i>
<i>PND</i>	<i>1.5</i>	<i>2.17</i>	<i>0.99</i>
<i>Charbon activé</i>	<i>1280</i>	<i>$2.53 \cdot 10^{-3}$</i>	<i>0.99</i>

Tableau V-5 : Valeurs des constantes des modèles cinétique de l'adsorption des colorants par la PND et charbon activé/Bemacid Bleu

<i>Paramètres de l'équation du pseudo premier ordre/Bemacid Bleu</i>			
<i>Le matériau</i>	<i>q_e (mg/g)</i>	<i>k_1 (L/mg)</i>	<i>R^2</i>
<i>PND</i>	<i>1.24</i>	<i>0.02</i>	<i>0.98</i>
<i>Charbon activé</i>	<i>9.72</i>	<i>0.04</i>	<i>0.99</i>
<i>Paramètres de l'équation du pseudo second ordre</i>			



<i>Le matériau</i>	<i>q_e (mg/g)</i>	<i>k₂ (L/mg)</i>	<i>R²</i>
<i>PND</i>	<i>1.5</i>	<i>1.43.10⁻⁴</i>	<i>0.96</i>
<i>Charbon activé</i>	<i>15.3</i>	<i>3.73</i>	<i>0.92</i>

- D'après les constantes obtenues nous pouvons dire que le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption du colorant sur les matériaux élaborés est choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.
- D'après les valeurs regroupées dans le **tableau (V-4)** nous pouvons conclure les coefficients de corrélation les plus élevés correspondent à tous les modèles étudiés mais le modèle du pseudo premier ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du colorant Bemacid Rouge par les deux adsorbants élaborés, car la quantité maximale adsorbée est proche de la valeur expérimentale.
- En conclusion nous pourrions dire que, l'adsorption du Bemacid Rouge par les deux matériaux se fait à des temps courts; en commençant par une diffusion externe.
 - En vue d'élucider le mécanisme d'adsorption nécessaire pour l'efficacité du processus d'adsorption du colorant Bemacid Bleu sur les deux adsorbants ; le **tableau (V-5)** regroupe les résultats de l'application des modèles cinétiques relatifs. D'après les résultats obtenus, les deux modèles : pseudo-premier-ordre et pseudo second-ordre présentent un facteur de corrélation élevé mais le modèle du pseudo-premier ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du colorant Bemacid Bleu sur les matériaux élaborés vu son facteur de corrélation meilleur par rapport à celui de pseudo second- ordre.



V.5 Etude thermodynamique

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (entre 8°C et 55°C). Les expériences ont été réalisées sous les paramètres expérimentaux (masse, pH, temps de contact et concentration initiale) déjà optimisés.

V.5.1 Paramètres d'activation

L'énergie d'activation d'adsorption des colorants sur les deux adsorbants peut être calculée par la relation d'Arrhenius [Thomas (1998)] :

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Équation 32}$$

Où

k_2 , constante du pseudo-deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$) ;

k_0 , constante de vitesse d'adsorption ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$) ;

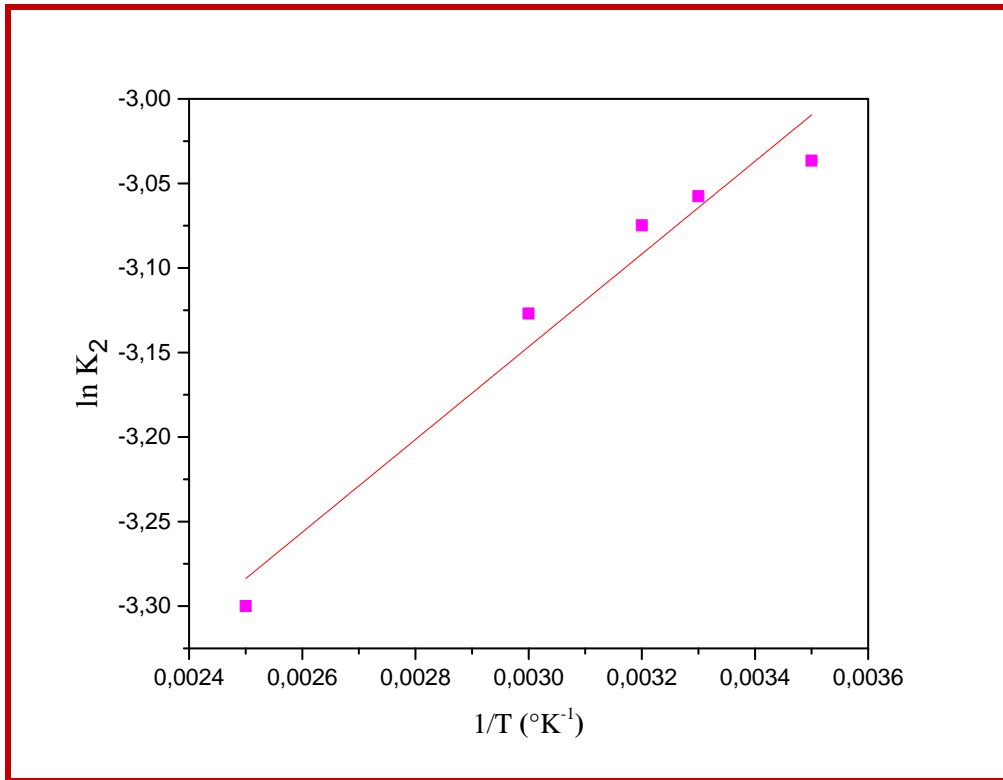
E_a , énergie d'activation de l'adsorption ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

R , constante des gaz parfaits ($=8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

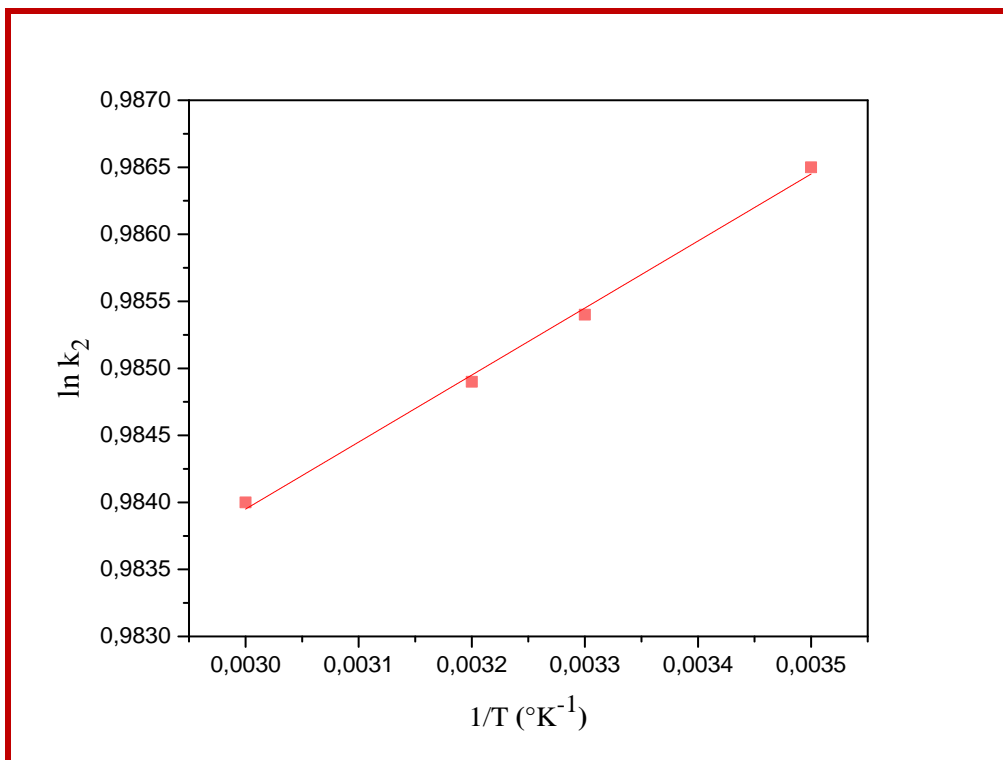
T , température de la solution du milieu réactionnel (K).

Résultats et interprétation.

Les tracés de q_t en fonction de $t^{1/2}$ de la réaction illustrés sur les **figures(V.64),(V.65) ;(V.66) ;(V.67)** permettent d'évaluer si l'étape de diffusion intra particulaire est déterminante pour l'ensemble de la réaction de chaque couple étudiés adsorbant/adsorbat



FigureV.60 : Influence de la température selon la loi d'Arrhenius Bemacid Rouge/PND



FigureV.61 : Influence de la température selon la loi d'Arrhenius Bemacid Rouge/charbon activé

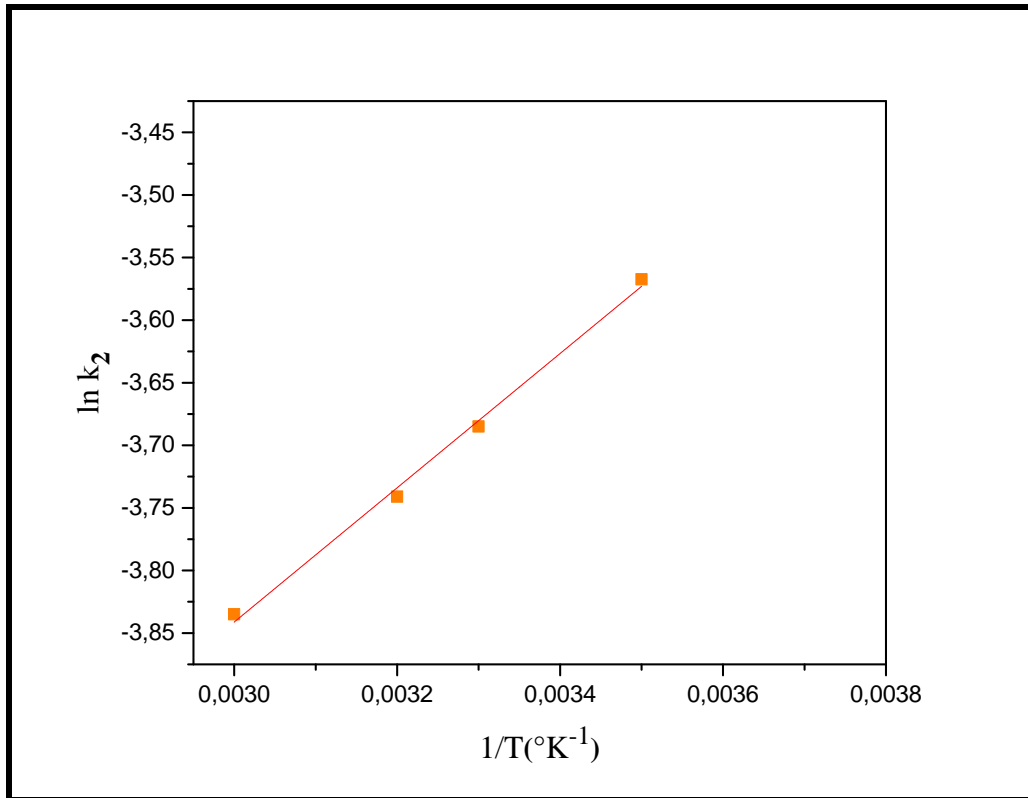
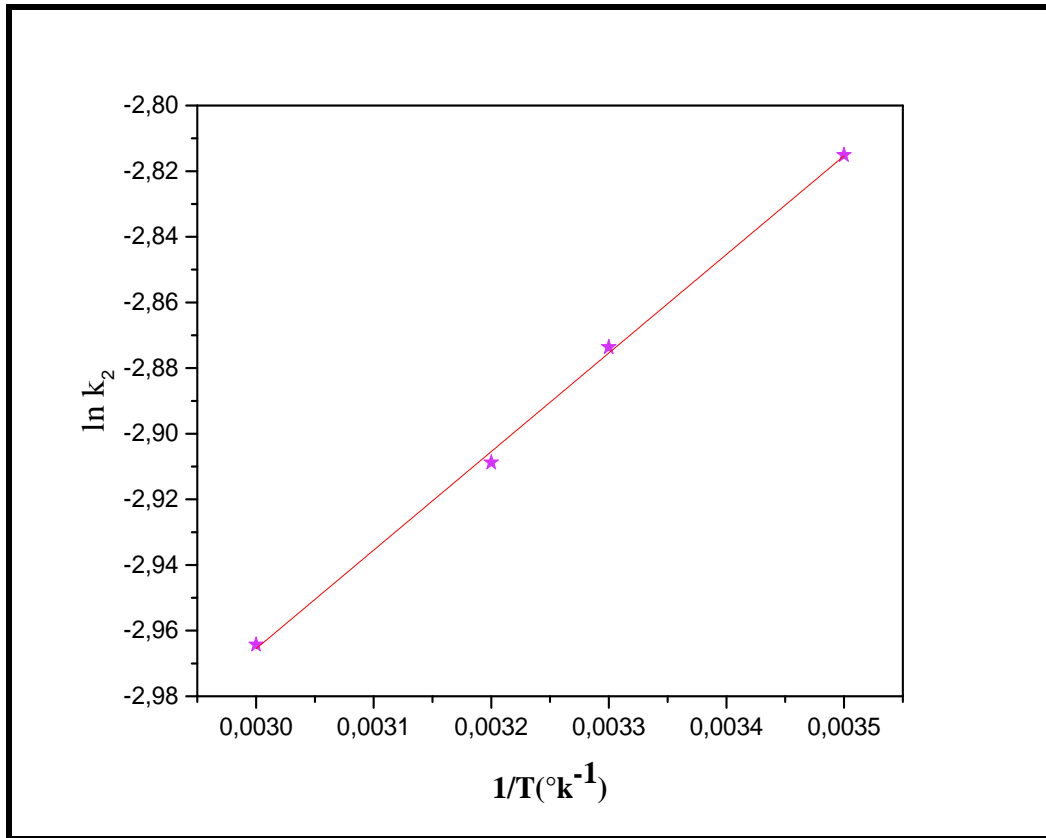


Figure V.62 : Influence de la température selon la loi d'Arrhenius Bemacid Bleu/PND



FigureV.63 : Influence de la température selon d'Arrhenius Bemacid Bleu/charbon activé

- L'estimation de l'énergie d'activation permet de prévoir le type d'adsorption physique ou chimique. En effet de faibles énergies d'activation ($5 - 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont caractéristiques d'une adsorption physique, alors que des valeurs élevées d'énergie d'activation ($60 - 800 \text{ kJ.mol}^{-1}$) suggère une adsorption chimique (Nollet et al 2003).
- Dans ce cas-ci le processus de diffusion se réfère au mouvement du soluté à la surface externe de l'adsorbant et non à la diffusivité du matériau le long de la paroi microporeuse interne de l'adsorbant. Le résultat indique bien que le processus d'adsorption des deux colorants sur les deux adsorbants est une physisorption. L'affinité des colorants pour ces deux matériaux peut être attribuée aux forces de Van Der Waals et aux attractions électrostatiques du colorant et de la surface de l'adsorbant.

La faible valeur de l'énergie d'activation E_a calculée à partir des données expérimentales, suggère un processus contrôlé par la diffusion.



Les paramètres d'activation tels que l'enthalpie (ΔH^*), l'entropie (ΔS^*) et l'énergie libre d'activation (ΔG^*) sont calculés à partir de l'équation développée par Eyring [Eyring (1935) ; Laidler et al (1999)](Mimanne 2012) :

Équation 33

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h_p}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT}$$

Où

k_B , constante de Boltzman ($=1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) ;

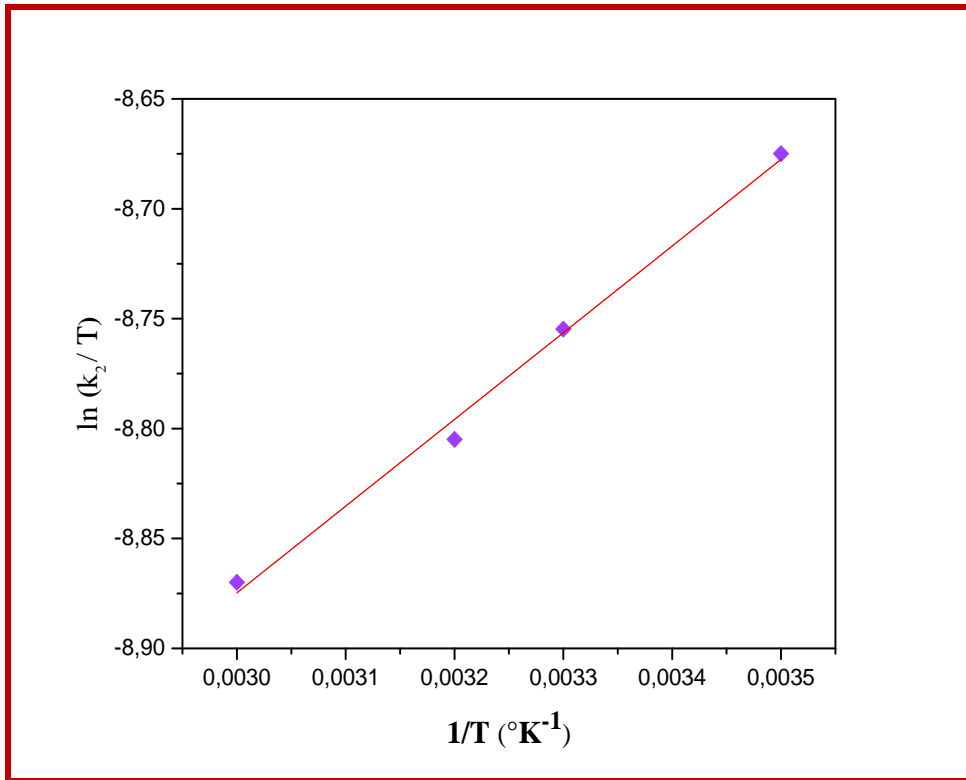
h_p , constante de Planck ($=6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$) ;

ΔH^* , l'enthalpie (en kJ.mol^{-1}) ;

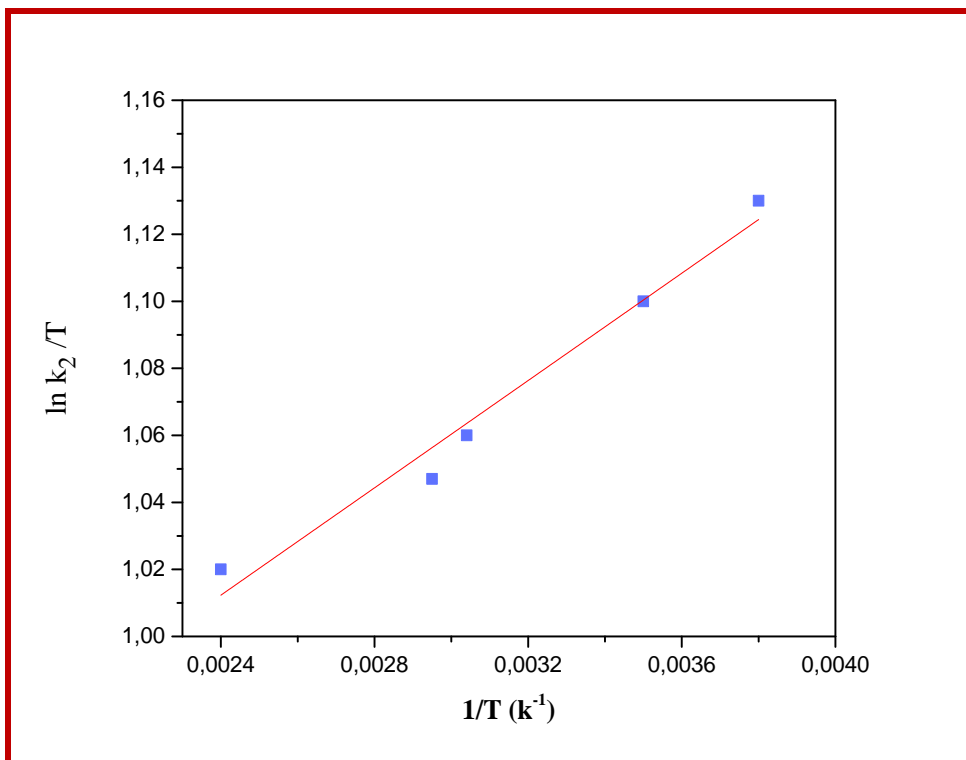
ΔS^* , l'entropie (en J.K.mol^{-1}) ;

Résultats et interprétation.

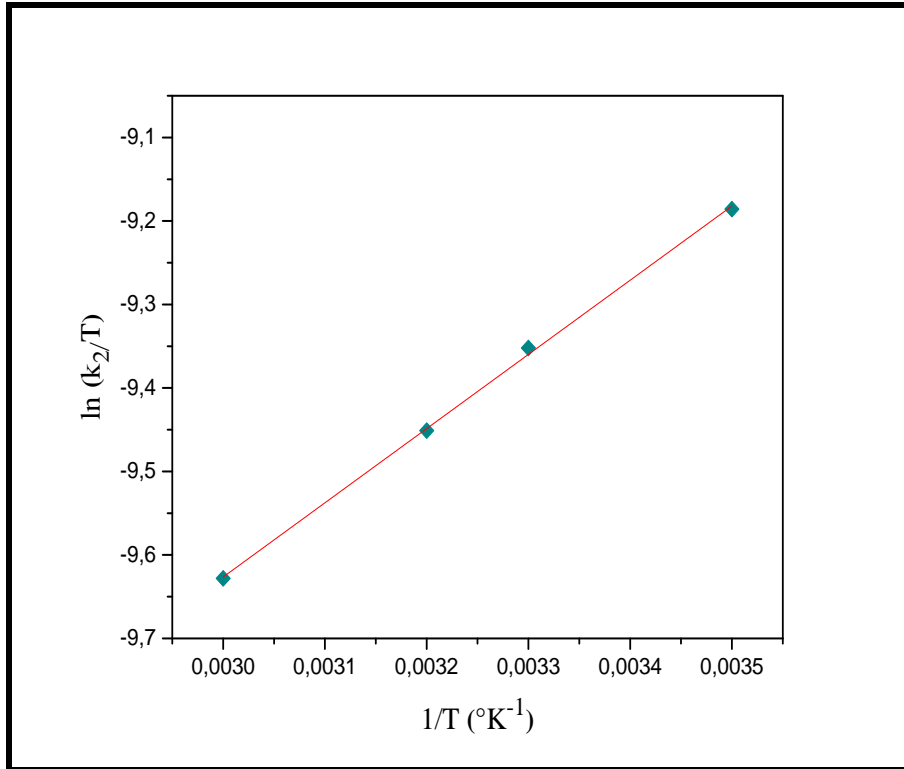
La droite obtenue du tracé graphique de $\ln k_2$ en fonction de $(1/T)$ sur les **figures (V.68) ;(V.69) ;(V.70) ;(V.71)** permet d'accéder aux valeurs de l'énergie d'activation E_a par la pente ($-E_a/R$) et la constante cinétique d'adsorption k_0 par l'ordonnée à l'origine.



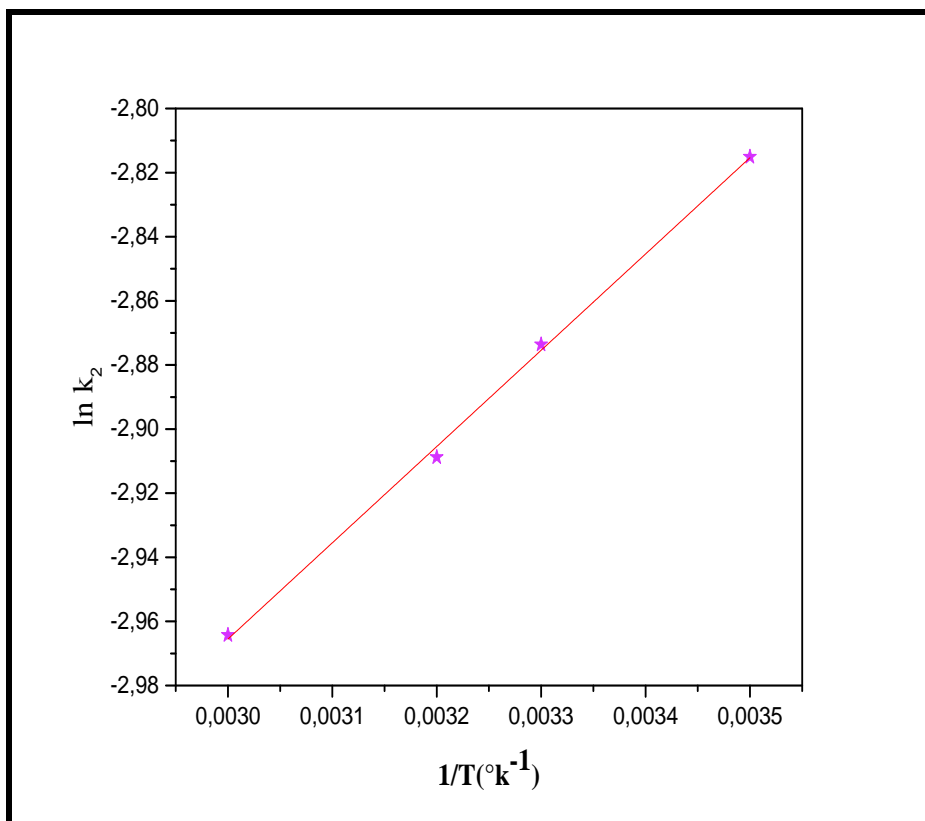
FigureV.64 Détermination des grandeurs thermodynamiques Bemacid Rouge/PND



FigureV.65 : Détermination des grandeurs thermodynamiques Bemacid Rouge/Charbon activé



FigureV.66 : Détermination des grandeurs thermodynamiques Bemacid Bleu/PND



FigureV.67 : Détermination des grandeurs thermodynamiques Bemacid Bleu/charbon activé



L'énergie d'activation de Gibbs peut être exprimée en termes d'entropie et d'enthalpie d'activation comme suit:

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

Équation 34

Les valeurs des énergies d'activation à différentes températures sont portées dans le tableau (5-6).

Tableau V-6 : Valeurs des énergies d'activation à différentes températures

Paramètres	BR/PND	BR/CA	BB/PND	BB/CA
ΔH^* (kJ.mol ⁻¹)	83.51	-45.76	106.03	-88.41
ΔS^* (J.K.mol ⁻¹)	3.29	-0.11	8.53	-5.52
E_a (kJ.mol ⁻¹)	27.67	7.97	50.19	32.24
T (°K)	ΔG^* (kJ.mol ⁻¹)			
281	-0.83	-1.49	-2.24	-1.46
298	-0.89	-9.2	-2.38	-1.55
308	-0.92	-9.9	-2.47	-1.61
328	-0.98	-10.6	-2.63	-1.72



- De plus, les valeurs positives de ΔS° ont montré le caractère aléatoire accru à l'interface solide / liquide pendant les adsorptions des deux colorants sur la poudre de noyaux de dattes ; des résultats thermodynamiques similaires ont été rapportés sur l'adsorption du noir réactif 5 sur la biomasse de peau d'orange (Daoud et al. 2017).

- La valeur négative de ΔS° donnée sur le **tableau (V-6)**, pour l'adsorption des deux colorants par le charbon activé reflète qu'aucun changement significatif ne se produit dans la structure interne de l'adsorbant durant l'adsorption (Anirudhan T.S., Radhakrishnan P.G. 2008).

- La valeur positive de l'enthalpie d'adsorption ΔH^* des deux colorants sur la PND confirme que le processus est endothermique ce qui signifie que la réaction d'adsorption consomme de l'énergie. Les résultats de l'adsorption des deux colorants sur le charbon activé donnent une valeur négative ΔH^* qui est exothermique (Fouad 2019).

- L'énergie d'activation E_a obtenue sur le **tableau (V-6)** de toutes les adsorptions étudiées sont inférieures ou égales à 50 kJ.mol^{-1} , son estimation permet de prévoir le type d'adsorption qui est physique ($0-50 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (Mimanne 2012).



Références

- . Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Adv. 1998. . “ Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Adv. Colloid Interface Sci., 1998, 76, 271.” *Colloid Interface Sci* 271: 71.
- A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M. Azzi, H. Delmas. 2007.
“Electrocoagulation/Electroflotation in an External-Loop Airlift Reactor-Application to the Decolorization of Textile Dye Wastewater : A Case Study, Chem.” *Chem. Eng. Proc. In Press*.
- Abbas, A. F. & Ahmed, M.J. 2016. “Mesoporous Activated Carbon from Date Stones (Phoenix Dactylifera L.) by One-Step Microwave Assisted K₂CO₃ Pyrolysis.” *J. Water Process Eng.* 9, 201–207.
- Abdelbaki, Reffas. 2010. “Étude De L’Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café.” *Development* 134 (4): 635–46.
- Ahmed M. J. Dhedan S. K. 2012. “Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of Methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes-Based Activated Carbons.” *Fluid Phase Equilibria*, Pp.317 -914.
- Ahmed, Muthanna J. 2016a. “Preparation of Activated Carbons from Date (Phoenix Dactylifera L.) Palm Stones and Application for Wastewater Treatments: Review.” *Process Safety and Environmental Protection* 102: 168–82.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.010>.
- . 2016b. “Preparation of Activated Carbons from Date (Phoenix Dactylifera L.) Palm Stones and Application for Wastewater Treatments: Review.” *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.010>.
- Akmil-bas, Canan, and Eda Köseog. 2015. “Preparation , Structural Evaluation and Adsorptive Properties of Activated Carbon from Agricultural Waste Biomass” 26: 811–



18. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.02.006>.
- Al-ghouti, M. A., et al. 2010. "Adsorption Mechanisms of Removing Heavy Metals and Dyes from Aqueous Solution Using Date Pits Solid Adsorbent." *J. Hazard. Mater.* 176, 510–520.
- Ali Gundogdu, Celal Duran, H Basri Senturk, Mustafa Soylak, Mustafa Imamoglu, and Yunus Onal. 2013. "Physicochemical Characteristics of a Novel Activated Carbon Produced from Tea Industry Waste." *Analytical and Applied Pyrolysis*, 104: 249–59.
- Alinker, R., Clarke, E.A. 1980. "The Ecology and Toxicology of Synthetic Organic Pigments." *Pergamon Press Ltd*, 9, 595–609.
- Allam., BOUCIF Assia Epouse. 2009. "Etude de La Co-Adsorption de Deux Pesticides (Diuron et Métribuzine) Sur Un Charbon Actif En Poudre."
- ALLEN S.J., Q. GAN, R. MATTHEWS et P.A. JOHNSON. 2005. "Kinetic Modeling of the Adsorption of Basic Dyes by Kudzu." *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 286: 101–9.
- Altenor, Sandro, Betty Carene, Evens Emmanuel, Jacques Lambert, Jean-jacques Ehrhardt, and Sarra Gaspard. 2009. "Adsorption Studies of Methylene Blue and Phenol onto Vetiver Roots Activated Carbon Prepared by Chemical Activation" 165: 1029–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.133>.
- Anirudhan T.S., Radhakrishnan P.G., Tha. 2008. "No Title." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40 702-709.
- Ararem, F. 2010. "Synthèse et Caractérisation de Biopolymères Application Au Piégeage de Colorants."
- Assia, BOUCIF. 2009. "Etude de La Co-Adsorption de Deux Pesticides (Diuron et Métribuzine) Sur Un Charbon Actif En Poudre." thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole Nationale Supérieure Polytechnique.
- Aziri, Sabrina. 2012. "Étude de l'adsorption Du Nickel Par Des Biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou.
- Azizah Shaaban, Sian-Meng Se, Imran Mohd Ibrahim, and Qumrul Ahsan. 2015. "Preparation of Rubber Wood Sawdust-Based Activated Carbon and Its Use as a Filler of Polyurethane Matrix Composites for Microwave Absorption." *New Carbon Materials*.
- Bechki, Mohammed Khaled. 2019. "Préparation et Caractérisation Du Charbon Actif à Partir Des Noyaux Du Palmier Dattier et Des Coquilles Des Noix."
- Belala et al. 2011. "Biosorption of Basic Dye from Aqueous Solutions by Date Stones and



- Palm-Trees Waste: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. DES 271,80–87.” *DES 271*, 80–87.
- Benamraoui, Faouzia. 2014. “Elimination Des Colorants Cationiques Par Des Charbons Actifs Synthétisés à Partir Des Résidus de l’agriculture.” *Magister*, 103.
<http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/473>.
- Benarima Abd El Hakim, Kouadri Moulay Rachid. 2017. “Préparation et Caractérisation d ’ Un Charbon Actif à Partir de Coquilles d’œufs.” *UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA*.
- Benhamed, Imane. 2015. “Amélioration Par Ajout d’un Métal de Transition de La Régénération in Situ d’un Charbon Actif Par Oxydation Catalytique.” École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse.
- Bezema. n.d. “Www.Bezema.Com.” Bezema.
- Blanchard G., Maunaye M., Martin G. 1984. “No Title.” *Water Research* 18: 1501–7.
- Bonilla-Petriciolet., Virginia Hernández-Montoya and Adrian. 2012. “Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon : Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment.”
- Bouchaala, Nader. 2017. “Etude Des Propriétés Structurale et Physico- Chimique Des Systèmes Nd-Fe-Co Soutenue.”
- Boudia, Rabia, Goussef Mimanne, Karim Benhabib, and Laurence Pirault-Roy. 2019. “Preparation of Mesoporous Activated Carbon from Date Stones for the Adsorption of Bemacid Red.” *Water Science and Technology* 79 (7).
<https://doi.org/10.2166/wst.2019.135>.
- Boukary, Sawadogo. 2019. “Traitement Des Eaux Usées Industrielles Par Des Procédés Membranaires Sous Climat Sahélien : Cas Des Eaux Usées de Brasserie Au Burkina Faso Boukary Sawadogo To Cite This Version : HAL Id : Tel-02071743,” 177p.
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02071743>.
- Boukrah, Hafida. 2008. “Etude Comparative de l’adsorption Des Ions Plomb Sur Différents Adsorbants.” Université Du 20 Août 1955 Skikda.
- Brunauer, Emmet et Teller. 1938. “No Title.”
- CEFIC. 1998. “Test_method_for_Activated_Carbon_86.Pdf.”
- CHAOUCH, Noura. 2014. “Utilisation Des Sous-Produits Du Palmier Dattier Dans Le Traitement Physico-Chimique Des Eaux Polluées.”
- Colin A. 2005. *Encyclopedia of 20th Century Technology*.



- Combes, R.D., Haveland-Smith, R.B. 1998. "A Review of the Genotoxicity of Food, Drug, and Cosmetic Colour and Other Azo, Triphenylmethane and Xanthene Dyes." *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*.
- Crowell, A.D. 1997. "Evaluation of Inorganic Adsorbents for the Removal of Problematic Textile Dyes and Pesticides,." *Water Sci. Technol.*, 173–80.
- Daoud, Mounir, Oumessaâd Benturki, Zoubida Kecira, Pierre Girods, and André Donnot. 2017. "Removal of Reactive Dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbons Prepared from Date Palm Rachis and Jujube Stones." *Journal of Molecular Liquids* 243: 799–809.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.093>.
- Dhidan, Samar K. 2012. "REMOVAL OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION ONTO ACTIVATED CARBONS PREPARED FROM DATE STONES BY CHEMICAL ACTIVATION WITH FeCl₃." *Journal of Engineering*. <https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=24325>.
- Djilani, R. Zaghoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. 2012. "Elimination of Organic Micropollutants by Adsorption on Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste." *Chem. Engin. J.* 189-190 203-212.
- Djilani, Chahrazed, Rachida Zaghoudi, Fayçal Djazi, and Bachir Bouchekima. 2015. "Adsorption of Dyes on Activated Carbon Prepared from Apricot Stones and Commercial Activated Carbon" 000: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.025>.
- Donze, J.J. 1988. *Colorants Textiles*,. Donze, J.J., 1988. *Colorants Textiles, Techniques de l'ingénieur, Vol. K2, NoK350, Paris*.
- Dubinin.M.M. 1966. "No Title" 2: 51.
- E. N. & Froudakis, G. E. Kyzas G. Z. Siafaka P. I. Bikiaris D. N. Koukaras. 2015. "Alternative Use of Cross-Linked Polyallylamine (Known as Sevelamer Pharmaceutical Compound) as Biosorbent." *Journal of Colloid and Interface Science*.
- ERRAIS, Emna. 2011. "Réactivité de Surface d'argiles Naturelles Etude de l'adsorption de Colorants Anioniques." thèse de doctorat université Strasbourg.
- F.Eddiline : 1998. "L'épuration Physico Chimique Des Eaux."
- Faerber. 2004. *Microscopie Électronique à Balayage Microanalyse X Par Sonde Électronique*.
- Fouad, Mekhalef Benhafsa. 2019. "Fixation de Certaines Molécules Organiques Polluantes des Eaux (Colorant Victoria Bleu Basique) Par Divers Adsorbants." Djilali



- Liabes.Sidi Bel-Abbes.
- Freundlich H., Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft. 1909. “Freundlich H., Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft ,Leipzig, Germany, (1909).”
- GAMAL A.M., S.A. ABO FARHA, H.B. SALLAM, G.E.A. MAHMOUD et. 2010. “Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Reactive Dyes Adsorption onto Cotton Fiber.” *Nature and Sci.*
- Goyal, Roop Chand Bansal and Meenakshi. 2005. “Activated Carbon Adsorption.” *CRC Press.*
- Guedidi, Hanen, and Ben Slama. 2016. “Préparation et Modification de Carbones Activés Pour l ’ Adsorption de Polluants Organiques Émergents : Molécules Pharmaceutiques et Liquides Ioniques Hanen Guedidi To Cite This Version : HAL Id : Tel-01407242 Préparation et Modification de Carbones Activ.”
- Guillemonat, A., Traynard, C.J. 1970. *Chimie Organique, Tome 2.*
- Guivarch, Elodie Zawlotzki. 2004. “Traitement Des Polluants Organiques En Milieux Aqueux Par Procédé Electrochimique d’oxydation Avancée “Electro-Fenton” Application à La Minéralisation Des Colorants Synthétiques» Thèse de Doctorat.”
- Güzel, Fuat, Hasan Sayılı, Gülbahar Akkaya Sayılı, and Filiz Koyuncu. 2015. “New Low-Cost Nanoporous Carbonaceous Adsorbent Developed from Carob (Ceratonia Siliqua) Processing Industry Waste for the Adsorption of Anionic Textile Dye: Characterization, Equilibrium and Kinetic Modeling.” *Journal of Molecular Liquids* 206: 244–55. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.037>.
- Harrache, Zahia, Moussa Abbas, Tounsia Aksil, and Mohamed Trari. 2019. “Thermodynamic and Kinetics Studies on Adsorption of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Activated Carbon.” *Microchemical Journal* 144 (January): 180–89. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.004>.
- Harris, A. Burian, S. Duber. 2000. “No Title.” *Phil. Mag*, 83–88.
- Harris, Z. Liu, K. Suenaga. 2008. “P.J.F. Harris, Z. Liu, K. Suenaga, J. Phys.: Condens. Matter, 2008, 20, 362201. [65].” , *J. PhysCondens. Matter.*
- Harris, Crit. Rev. 2005. “No Title.” *Solid State Mater. Sci.*
- Hazourli, S., M. Ziati, A. Hazourli, and M. Cherifi. 2007. “Valorisation d ’ Un Résidu Naturel Ligno- Cellulosique En Charbon Actif-Exemple Des Noyaux de Dattes.” *Revue Des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen 07* (January 2007): 187–92.
- Hazzaa, Riham, and Mohamed Hussein. 2015. “Adsorption of Cationic Dye from Aqueous



- Solution onto Activated Carbon Prepared from Olive Stones.” *Environmental Technology & Innovation*. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.04.002>.
- HILLEL, Maiza. 2009. “Modélisation Des Cinétiques d’adsorption Dans Le Cas Du Phénol et Du Bleu de Méthyle Sur Le Charbon Actif En Grain.” Ecole Nationale Supérieur Polytechnique.
- Hossain, Mohammad Zakir, Mostafa I. Waly, Vandita Singh, Venitia Sequeira, and Mohammad Shafur Rahman. 2014. “Chemical Composition of Date-Pits and Its Potential for Developing Value-Added Product - A Review.” *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* 64 (4): 215–26. <https://doi.org/10.2478/pjfn-2013-0018>.
- Hunguer, K. 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Hunguer, K. , 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Pr.*
- IARC. 1982. “Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Human. ‘Some Industrial Chemicals and Dyestuffs’.” *World Health Organization International Agency for Research on Cancer* 29.
- Iqbal., Heinrich Zollinger and A. 2003. *Color Chemistry : Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*.
- Jain, Akshay, Rajasekhar Balasubramanian, and M P Srinivasan. 2015. “Production of High Surface Area Mesoporous Activated Carbons from Waste Biomass Using Hydrogen Peroxide-Mediated Hydrothermal Treatment for Adsorption Applications.” *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* 273: 622–29. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.111>.
- Kania. 2010. “Utilisations de Charbons Actifs Dans Des Procédés d’adsorption de Composés Organiques Volatils et Des Procédés de Catalyse Dans l’eau.”
- Kayser H., Wied. Ann. Der. 1881. *Wied. Ann. Der. Phys.*
- Kennedy L. J., Vijaya J.J., Kayalvizhi K., Sekaran G. 2007. “Chemical Engineering Journal,” *Chemical Engineering Journal*, 132 279-287 132.
- Kumar A., Kumar S. n.d. “No Title.” *Hazardous Materials* 147 155-16.
- Larbi Fatma. 2008. “Contribution à La Décoloration Des Eaux Résiduares Textiles Par Des Argiles Naturelles.” *Magister* 126 (0): 1–126.
- LEMLIKCHI W. 2012. “ELIMINATION DE LA POLLUTION DES EAUX INDUSTRIELLES PAR DIFFERENTS PROCEDES D’OXYDATION ET DE CO-PRECIPITATION.”
- Li, Yin, Arun Meas, Shengdao Shan, Ruiqin Yang, and Xikun Gai. 2016. “Production and



- Optimization of Bamboo Hydrochars for Adsorption of Congo Red and 2-Naphthol.” *Bioresource Technology* 207 (May): 379–86.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.012>.
- M. Molina- Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellès. 1996. “Development of Porosity in Combined Phosphoric Acid-Carbon Dioxide Activation.” *Carbon*.
- Mamane, Ousmaila Sanda, Adamou Zanguina, Ibrahim Daou, Ibrahim Natatou, Journal De, and Société Ouest-africaine De Chimie. 2016. “Préparation et Caractérisation de Charbons Actifs à Base de Coques de Noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana,” 59–67.
- Mansour, Hedi Ben, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira, and Ridha Mosrati. 2012. “Les Colorants Textiles Sources de Contamination de l’eau : CRIBLAGE de La Toxicité et Des Méthodes de Traitement Textiles Dyes as a Source of Wastewater Contamination: Screening of the Toxicity and Treatment Methods.” *Revue Des Sciences de l’eau* 24 (3): 209. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- Mardini, AL. 2008. “Etude de l’adsorption Du Pesticide Bromacil Sur Charbon Actif En Poudre En Milieu Aqueux Effet Compétiteur Des Matières Organiques Naturelles,” 245. <http://theses.univ-poitiers.fr/2342/2008-Mardini-Fadi-Al-These.pdf>.
- Messaoudi, N., El Khomri, M., et al El. 2016. “E.” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 67, 244–253.
- Mimanne, Gousseem. 2012. “Adsorption d’un Composé Organique Tensioactif DBSA Sur Géomatériau Obtenu Par Association d’une Argile Calcique et d’un Charbon Actif.”
- Mioque, M., Combert Farnoux, C., Moskowitz. 1990. *Abrégé de Chimie Organique, Tome 2, Ed. Masson, Paris*.
- Mustafa Özdemir, Tamer Bolgaz, Cafer Saka, and Ömer , Sahin. 2011. “Preparation and Characterization of Activated Carbon from Cotton Stalks in a Two-Stage Process.” *Analytical and Applied Pyrolysis* 92: 171–75.
- Nabil, Mohammed, Muhammad Abbas, Ahmad Zaini, and Zainul Akmar. 2015. “International Biodeterioration & Biodegradation Preparation and Characterization of Activated Carbon from Pineapple Waste Biomass for Dye Removal.” *International Biodeterioration & Biodegradation*, 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.009>.
- Namane, A., A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, and A. Hellal. 2005. “Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon Made from Coffee Grounds by Chemical Activation with ZnCl₂ and H₃PO₄.” *Journal of Hazardous Materials* 119 (1–3): 189–94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.006>.



- Nesrine, NAIT MERZOUG. 2014. "L'adsorption de Polluants Organiques," 2013–14.
- Njoku, V. O., K. Y. Foo, and B. H. Hameed. 2013. "Microwave-Assisted Preparation of Pumpkin Seed Hull Activated Carbon and Its Application for the Adsorptive Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid." *Chemical Engineering Journal* 215–216: 383–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.068>.
- Nollet H., Roels M., Lutgen P., Van Deer Meeren P., Verstraete W. 2003. "Chemosphere." *Chemosphere*, 53 6 655-6.
- Ostreijko-Von. 1900. "Patents."
- P. & Baird, M. S. Sun X. F. Xu F. Sun R. C. Fowler. 2005. "Characteristics of Degraded Cellulose Obtained from Steam- Exploded Wheat Straw." *Carbohydrate Research* 340,97–106. *Tiwari*,.
- Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L. P. & Mazzocato. 2008. "Methylene Blue Biosorption from Aqueous Solutions by Yellow Passion Fruit Waste." *J. Hazard. Mater.* 150, 703–712.
- Picard T., Cathalifaud – Feuillade G., Mazet M. and Vandensteendam C. 2000. "Cathodic Dissolution in the Electrocoagulation Process Using Aluminium Electrodes." *OfEnvironment Monitoring* 2, 77–80.
- Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M El. 2007. "El Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M., Ind. Engineering Chemistry Research, (2007) 46 4764-4771." *Engineering Chemistry Research* 46: 4764-4771.
- Qu, Wenyuan, Tong Yuan, Guojun Yin, Shiai Xu, Qing Zhang, and Hongjun Su. 2019. "Effect of Properties of Activated Carbon on Malachite Green Adsorption." *Fuel* 249 (August): 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.058>.
- R.K. Sani, U.C. Banerjee. 1999. "Enzyme and Microbial Tech.," 433–37.
- Rahman, M M, M Awang, B S Mohosina, and B Y Kamaruzzaman. 2012. "Waste Palm Shell Converted to High Efficient Activated Carbon by Chemical Activation Method and Its Adsorption Capacity Tested by Water Filtration" 1 (January): 293–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.03.048>.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam. 2003. "Removal of Dyes from an Artificial Textile Dye Effluent by Twoagricultural Waste Residues, Corncob and Barley Husk." *Environment International*,.
- Sain, M. & Panthapulakkal, S. 2006. "Bioprocess Preparation of Wheat Straw Fibers and Their Characterization." *Industrial Crops and Products*. 23,1–8.



- Samarawira, I. 1983. "Date Palm, Potential Source for Refined Sugar." *Economic Botany* 37 (2): 181–86. <https://doi.org/10.1007/BF02858783>.
- Sarkar M, Acharya P.M, Bhattacharya B. 2003. "Sarkar M, Acharya P.M, Bhattacharya B., Journal of Colloid and Interface Science, (2003) 266 28-32." *Journal of Colloid and Interface Science* 266 (28-32.).
- Sedira, Nora. 2013. "“ Etude de l’adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu de Noyaux de Dattes’.” Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013), p. 32, 36, 45.
- Sekirifa. 2013. "“Étude Des Propriétés Adsorbantes Des Charbons Activés Issus Des Noyaux de Dattes. Application Au Traitement d’effluent Aqueux.”
- Sequetto, Priscila L, Tânia T De Oliveira, Vanessa J De Mello, Marcelo R Costa, A Marcelo, and Liovando M Costa. 2016. "Biointerface Research in Applied Chemistry" 6 (1): 1019–25.
- Shinogi, Y. Kanri. 2003. "Pyrolysis of Plant, Animal and Human Waste: Physical and Chemical Characterization of the Pyrolytic Products,." *Bioresour. Technol.*
- Sing, D.H.1983. n.d. "No Title." *Pure Appl. Chem.*, 603–619.
- SISLEY, SEYEWETZ A. et P. 1896. *Chimie Des Matières Colorantes Artificielles*. Edited by France. LIBRAIRES DE L’ACADÉMIE DE MÉDECINE (Éditeur), Paris Masson and SHU. Paris Mass.
- Stéphane Madrau. 1999. "Thèse de Doctorat De." l’Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Tazerouti, Nassima. 2012. "Traitement Des Effluents Liquides de l’industrie Du Cuir Par Adsorbant Produit de La Lignine Sulfatée." Université M’Hamed Bougara De Boumerdes, (2012).
- Touati, Amina. 2010. "Préparation D’Un Charbon Actif Par Pyrolyse De La Biomasse : Cas Du Noyau Du Fruit Du Néflier." *Magister Catalyse et Combustion Préparation*, no. UNIVERSITÉ LARBI BEN M’HIDI OUM EL BOUGHI: 110.
- Umar Isah, Giwa Abdulraheem, Salisu Bala, Sallahudeen Muhammad, and Mustapha Abdullahi. 2015. "Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies of Ci Reactive Blue 19 Dye Adsorption on Coconut Shell Based Activated Carbon." *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 265–273.
- Venkataraman, K.Derek Barton, O. Meth-Cohn -. 1901. "Comprehensive Natural Products Chemistry."



- W.J. Weber, B.M. Vanvliet. 2006. : : *Activated Carbon Adsorption of Organic from the Aqueous Phase.*
- Wang, J. Huang, H.Q. Hu, J. Wang and Y. Qin. 2007. "Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of the Batch Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solutions by Na-Mordenite." *Journal of Hazardous Materials, Vol. 142, N°1-2, Pp. 468 – 476.*
- YAHIAOUI, Nouara. 2012. "" Étude de l'adsorption Des Composés Phénoliques Des Margines d'olive Sur Carbonate de Calcium, Hydroxyapatite et Charbon Actif." " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012), p. 35, 37, 38, 45.
- Yıldız., Sait Yorgun and Derya. 2015. "Preparation and Characterization of Activated Carbons from Paulownia Wood by Chemical Activation with h_3Po_4 ." *The Taiwan Institute of Chemical Engineers, 53.*
- Zawlotzki. 2004. "Traitement Des Polluants Organiques En Milieu Aqueux Par Procédé Electrochimique d'oxydation Avancée « Electro-Fenton », Application à La Minéralisation Des Colorants Synthétiques."

Conclusion Générale

L'industrie textile consomme de très grandes quantités d'eau. Celles-ci une fois rejetées provoquent des altérations du milieu aquatique à cause de leurs charges en colorants stables, très toxiques et faiblement biodégradables.

La présente recherche avait pour objectif principal de tester la capacité des noyaux de dattes à l'état naturel ou activé pour l'adsorption de deux colorants Bemacid Rouge et Bemacid Bleu, des colorants acides susceptibles d'être présent dans les eaux résiduaires de l'industrie textile (Soitex.Tlemcen).

L'objectif de ce doctorat était de réaliser une étude détaillée des phénomènes d'adsorption des deux colorants textiles (Bemacid rouge et Bemacid bleu) par deux adsorbants issus de noyaux de dattes (Naturels et activés), dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Les noyaux de dattes constituent un déchet agroalimentaire largement disponible en Algérie, qui a un coût beaucoup moins cher que le charbon actif commercial. Le procédé de l'adsorption est une technique simple à mettre en œuvre qui donne des résultats extraordinaires, très encourageants pour la dépollution des eaux industrielle quel que soit le polluant. La recherche effectuée s'est orientée vers une nouvelle voie qui est la préparation des deux adsorbants issus de noyaux de dattes qui seront utilisés dans la dépollution d'une eau chargée en colorants textiles « Bemacid Bleu (BB) » et « Bemacid rouge (BR) ». Cette recherche a donné des résultats satisfaisants pour un adsorbant qui n'a subi aucune activation ; ni chimique ni physique avec un taux d'élimination du Bemacid rouge qui dépasse les 60% et un taux de 50% pour le Bemacid Bleu. L'activation des noyaux de dattes par l'agent oxydant qui est l'acide phosphorique à 600°C a donné le meilleur charbon. Le Bemacid rouge est plus facile à éliminer par rapport au Bemacid bleu. L'adsorption du BR par 0.5 g de charbon activé issu de noyaux de dattes, montre une rétention de 98% pour un temps de contact de 60 min et 0.6g peut éliminer 93% de Bemacid bleu après un temps de contact de 65 min.

Les analyses physico-chimiques du matériau ont montrés que le charbon activé issu de noyaux de dattes est un excellent adsorbant car il représente une faible teneur en cendre et en humidité, et a une structure microporeuse développée (942mg/g) avec une mésoporosité

Conclusion générale

prédominante. Cette structure poreuse confère à notre charbon une aptitude importante à l'adsorption des colorants synthétiques. Le MEB a donné d'excellentes images qui confirment la porosité de la PND et le charbon activé mais aussi les pores saturés après l'adsorption. Le FTIR a montré des pics confirmant la présence et/ou la disparition de la partie inorganique après l'activation de la PND et les groupes OH liés (alcools, phénols et acides carboxyliques) pour le charbon activé. La DRX a donné une illustration confirmant la présence de carbone en force pour le charbon activé.

L'étude de l'adsorption des deux colorants, nous a permis d'identifier des facteurs externes aux matériaux favorisant l'adsorption de chaque colorant. Les résultats expérimentaux ont prouvé que l'adsorption dépend principalement du pH du milieu réactionnel et que l'élimination des polluants est favorisée par des pH acide. En revanche l'augmentation du pH du milieu, diminue notablement l'adsorption des deux colorants par les deux adsorbants élaborés, suggérant qu'aux forts pH, l'adsorption pourrait être diminuée à cause d'un excès d'ions OH^- dans le milieu qui rentrent en compétition avec les molécules de colorant anionique (Acide) sur les sites d'adsorption.

Concernant les essais de l'effet de la masse, une masse de 2g de poudre de noyaux de dattes, peut éliminer jusqu'à 61% du BR tandis que 0.5g de charbon activé s'est révélée être suffisante pour éliminer la quasi-totalité de ce colorant.

L'efficacité du charbon activé élaboré est bien démontrée à travers les doses d'adsorbant ; en effet 0.6g de ce matériau suffisent à éliminer 98% de BB, en revanche 2g de poudre de noyaux de dattes est capable d'éliminer 40% de ce dernier.

Sous une température ambiante égale à 25°C, les expériences d'adsorption ont permis de déterminer un temps d'équilibre court de 60 minutes pour le Bemacid Rouge et de 65 min pour le Bemacid Bleu quelque soit l'adsorbant. Cela peut nous donner une idée sur la structure de l'adsorbat, et sur l'affinité adsorbant-adsorbat.

- Les résultats obtenus des cinétiques et isothermes d'adsorption indiquent que l'adsorption suit le modèle cinétique du deuxième ordre pour le Bemacid Rouge et le pseudo premier ordre pour le Bemacid Bleu et que l'équilibre d'adsorption des deux colorants par les deux adsorbants est parfaitement décrit par le modèle d'Elovich qui a donné les meilleurs

Conclusion générale

résultats pour tous les couples adsorbant/adsorbé étudiés, ce qui nous confirme l'adsorption en multicouches des colorants par les deux matériaux élaborés.

La température élevée donne un pourcentage important de la rétention des deux colorants par les deux adsorbants étudiés. L'étude thermodynamique a donné des valeurs négatives de ΔG° , ΔH° et ΔS pour la rétention du Bémacide Rouge par le charbon activé indiquant que le processus d'adsorption est spontané et exothermique.

Les résultats obtenus après notre étude expérimentale confirment que les noyaux de dattes ont un grand potentiel à être transformés en charbon actif de haute qualité. Ce matériau activé est peu coûteux et très efficace pour le traitement des eaux usées industrielles. Les noyaux de dattes donnent naissance à un biomatériau ayant des capacités d'adsorption intéressantes qui lui confère une alternative aux supports commerciaux.

الملخص

الملوثات العضوية، بيماسيد احمر و بيماسيد ازرق، أصباغ نسيج ثابتة نوعاً ما موجودة في مياه الصرف الصحي من صناعة النسيج في تريب الجزائر، من طريق اديسوربسيون على مادتين صاعيتين من نفايات الأحمية الزراعية (نوى التمر) في ظل الظروف المثلى للامتصاص معالجة. تم العثور على العينة بعد التنشيط بحمص الفوسفوريك لتكون أفضل في إزالة بيماسيد احمر وكذلك بيماسيد ازرق مما كانت عليه قبل تنشيطه. أظهر توصيف الفحم المنشط مساحة سطح محددة أكبر من $940 \text{ m}^2/\text{g}$ مع وجود المسام المتوسطة. يشير رقم اليود أيضاً إلى أن الفحم المنتج يحتوي على مسامية دقيقة عالية. يتم تحقيق معدل استبقاء 98% بواسطة 0.5 غ من الفحم النشط الذي يتم الحصول عليه من نواة التمر، لمدة 60 دقيقة و 0.6 غ يمكن أن يقضي على 95% من بيماسيد ازرق بعد وقت التلامس 65 دقيقة. تم التحقيق في النماذج الحركية من الدرجة الأولى، الدرجة الثانية، والدرجة الثالثة، وحركية الانتشار داخل الجسيمات والخارجية. تظهر النتيجة أن حركية اديسوربسيون أفضل مع نموذج الترتيب الأول الزائف مع بيماسيد ازرق والترتيب الثاني الزائف ل بيماسيد احمر. وفي هذه الدراسة، تمت دراسة متساوي الحرارة لأنجموير وفريوندليش وتيمكين والوفيتش ودوبينين - رادوشيفيتش لامتصاص بيماسيد احمر و بيماسيد ازرق على نواة التمر وكذلك الفحم المنشط. تمتلك. إن النتائج التجريبية المحل عليها تتوافق مع معادلات لانجمير - دوبينان وتيمكين في جميع المجالات التجريبية. آلية امتزاز ملونى النسيج بواسطة الفحم المنشط هي آلية تلافانية وطاردة للحرارة ولحما ماصة للحرارة لإزالة كل من الأصباغ بواسطة نواة التمر؛ مما يعني أن تفاعلات اديسوربسيون يمتلك طاقة.

الكلمات المفتاحية: بيماسيد احمر، بيماسيد ازرق، اديسوربسيون، الفحم النشط، نواة التمر.

Résumé :

Cette étude porte sur l'élimination des polluants organiques; Bemacid Rouge (BR) et Bemacid Bleu (BB), des colorants textiles plutôt persistant présent dans les eaux usées de l'industrie textile de l'ouest de l'Algérie, par adsorption sur deux adsorbants issus d'un déchet agroalimentaire (noyaux de dattes) dans les conditions optimales du processus d'adsorption. L'échantillon après activation avec de l'acide phosphorique s'est révélé meilleur pour l'élimination du BR ainsi que le BB qu'avant son activation. La caractérisation du charbon activé a montré une surface spécifique supérieure à $940 \text{ m}^2/\text{g}$ avec la présence de mésopores. L'indice d'iode indique également que le charbon élaboré obtenu présente une grande microporosité. Un taux de rétention de 98% est atteint par 0.5 g de charbon activé issu de noyaux de dattes, pour un temps de contact de 60 min et 0.6g peut éliminer 95% de Bemacid bleu après un temps de contact de 65min. Les modèles de cinétique de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de diffusion intraparticulaire et externe ont été étudiés. Le résultat montre que la cinétique d'adsorption est meilleure avec le modèle de pseudo premier ordre avec le Bemacid Bleu et pseudo-second ordre pour le Bemacid Rouge et. Dans cette étude, les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, d'Elovich, Dubinin-Radushkevich ont été étudiées pour l'adsorption de BR et BB sur les noyaux de dattes ainsi que le charbon activé. Les isothermes de Freundlich, Temkin et Elovich ont les coefficients de corrélation les plus élevés. Le mécanisme d'adsorption du BR/BB par le CA est spontané et exothermique mais endothermique pour l'élimination des deux colorants par le PND ; ce qui signifie que la réaction d'adsorption consomme de l'énergie, et les valeurs d'énergie libre de Gibbs confirment que l'élimination du colorant textile suit une physisorption.

Mots clés: Adsorption, Bemacid bleu, Bemacid Rouge, Charbon, noyaux de dattes

Abstract:

This study focuses on the removal of organic pollutants; Bemacid Rouge (BR) and Bemacid Bleu (BB), rather persistent textile dyes present in wastewater from the textile industry in western Algeria, by adsorption on two adsorbents from an agri-food waste (date stones) under the optimal conditions of the adsorption process.

The sample after activation with phosphoric acid was found to be better at removing BR and BB as well than before activation. The characterization of the activated carbon showed a specific surface area greater than $940 \text{ m}^2/\text{g}$ with the presence of mesopores. A retention rate of 98% is achieved by 0.5 g of activated charcoal obtained from date stones, for a contact time of 60 min and 0.6 g can eliminate 95% of blue Bemacid after a contact time of 65 min.

The pseudo-first order, pseudo-second order, and intraparticle and external diffusion kinetics models were investigated. The result shows that the adsorption kinetics are better with the pseudo-second order model for BR and pseudo-first order model for RB. In this study, isotherms of Langmuir, Freundlich, Temkin and Elovich were studied for the adsorption of BR and BB on date stones as well as activated carbon. The Freundlich, Temkin and Elovich isotherms have the highest correlation coefficients. The mechanism of adsorption of RB / BB by CA is spontaneous and exothermic, but endothermic, with the two dyes on the PND which means that the adsorption reaction consumes energy and Gibbs free energy values confirm that the elimination of textile dye follows physisorption.

Keywords: Activated carbon, dyes, Bleu Bemacid, Red Bemacid, Adsorption, date stones.



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès

Vice-Rectorat

*de la Formation Supérieure de troisième cycle, de l'Habilitation Universitaire, de la
Recherche Scientifique et de la Formation Supérieure de Post-Graduation*

Fiche de Présentation

Thèse de Doctorat en sciences/Doctorat/ Mémoire de Magister

Type de la PG نوع ما بعد التدرج	<input checked="" type="checkbox"/> Doctorat <input type="checkbox"/> Doctorat en sciences <input type="checkbox"/> Magister
------------------------------------	--

اسم و لقب الطالب	
Nom et Prénom de l'étudiant	BOUDIA Rabia
e-mail de l'étudiant / البريد الالكتروني للطالب	nourhene21@hotmail.com
Numéro de téléphone de l'étudiant / رقم هاتف الطالب	0669380925

Spécialité / التخصص*	Chimie
Option / الفرع*	Matériaux Catalytiques et Environnement
Intitulé de la thèse / mémoire عنوان الأطروحة / المذكرة	Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et activé
Nom et Prénom de l'encadreur اسم و لقب المؤطر	MIMANNE Goussem
Date de soutenance تاريخ المناقشة	01/04/2021

(*) Se conformer aux intitulés des spécialités et des options portées sur la dernière attestation d'inscription.

الملخص (بالعربية) :

الملوثات العضوية ؛ بيماسيد احمر و بيماسيد ازرق أصباغ نسيج ثابتة نوعًا ما موجودة في مياه الصرف الصحي من صناعة النسيج في غرب الجزائر ، عن طريق ادسوربسيون على مادتين ماصتين من نفايات الأغذية الزراعية (نوى التمر) في ظل الظروف المثلى لامتصاص معالجة. تم العثور على العينة بعد التنشيط بحمض الفوسفوريك لتكون أفضل في إزالة بيماسيد احمر وكذلك بيماسيد ازرق مما كانت عليه قبل تنشيطه. أظهر توصيف الفحم المنشط مساحة سطح محددة أكبر من 940 م²/غ مع وجود المسام المتوسطة. يشير رقم اليود أيضًا إلى أن الفحم المنتج يحتوي على مسامية دقيقة عالية. يتم تحقيق معدل استبقاء 98% بواسطة 0.5 غ من الفحم النشط الذي يتم الحصول عليه من نواة التمر، لمدة 60 دقيقة و 0.6 غ يمكن أن يقضي على 95% من بيماسيد ازرق بعد وقت التلامس 65 دقيقة. تم التحقيق في النماذج الحركية من الدرجة الأولى الزائفة، الدرجة الثانية الزائفة، وحركية الانتشار داخل الجسيمات والخارجية. تظهر النتيجة أن حركية ادسوربسيون أفضل مع نموذج الترتيب الأول الزائف مع بيماسيد ازرق والترتيب الثاني الزائف ل بيماسيد احمر و. في هذه الدراسة ، تمت دراسة متساوي الحرارة لانجموير وفريوندليش وتيمكن وإوفيتش ودوبينين - رادوشكيفيتش لامتصاص ؛ بيماسيد احمر و بيماسيد ازرق على نواة التمر وكذلك الفحم المنشط. تمتلك . إن النتائج التجريبية المحصل عليها تتوافق مع معادلات لانغمير ، دوبينان وتيمكن في جميع المجالات التجريبية .

. آلية امتزاز ملوني النسيج بواسطة الفحم المنشط هي آلية تلقائية وطاردة للحرارة ولكنها ماصة للحرارة لإزالة كل من الأصباغ بواسطة نواة التمر ؛ مما يعني أن تفاعلات الادسوربسيون يستهلك طاقة .

الكلمات الرئيسية

الكلمات المفتاحية: بيماسيد احمر ، بيماسيد ازرق، الادسوربسيون ، الفحم النشط ، نواة التمر.

Résumé (en Français) :

Cette étude porte sur l'élimination des polluants organiques ; Bemacid Rouge (BR) et Bemacid Bleu (BB), des colorants textiles plutôt persistant présent dans les eaux usées de l'industrie textile de l'ouest de l'Algérie, par adsorption sur deux adsorbants issus d'un déchet agroalimentaire (noyaux de dattes) dans les conditions optimales du processus d'adsorption. L'échantillon après activation avec de l'acide phosphorique s'est révélé meilleur pour l'élimination du BR ainsi que le BB qu'avant son activation. La caractérisation du charbon activé a montré une surface spécifique supérieure à $940 \text{ m}^2/\text{g}$ avec la présence de mésopores. L'indice d'iode indique également que le charbon élaboré obtenu présente une grande microporosité. Un taux de rétention de 98% est atteint par 0.5 g de charbon activé issu de noyaux de dattes, pour un temps de contact de 60 min et 0.6g peut éliminer 95% de Bemacid bleu après un temps de contact de 65min. Les modèles de cinétique de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de diffusion intraparticulaire et externe ont été étudiés. Le résultat montre que la cinétique d'adsorption est meilleure avec le modèle de pseudo premier ordre avec le Bemacid Bleu et pseudo-second ordre pour le Bemacid Rouge et. Dans cette étude, les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, d'Elovich, Dubinin-Radushkevich ont été étudiées pour l'adsorption de BR et BB sur les noyaux de dattes ainsi que le charbon activé. Les isothermes de Freundlich, Temkin et Elovich ont les coefficients de corrélation les plus élevés. Le mécanisme d'adsorption du BR/BB par le CA est spontané et exothermique mais endothermique pour l'élimination des deux colorants par le PND ; ce qui signifie que la réaction d'adsorption consomme de l'énergie, et les valeurs d'énergie libre de Gibbs confirment que l'élimination du colorant textile suit une physisorption.

Les mots clés :

Adsorption, charbon, bemacid bleu, bemacid rouge, noyaux de dattes.

Abstract (en Anglais) :

This study focuses on the removal of organic pollutants; Bemacid Rouge (BR) and Bemacid Bleu (BB), rather persistent textile dyes present in wastewater from the textile industry in western Algeria, by adsorption on two adsorbents from an agri-food waste (date stones) under the optimal conditions of the adsorption process.

The sample after activation with phosphoric acid was found to be better at removing BR and BB as well than before activation. The characterization of the activated carbon showed a specific surface area greater than $940 \text{ m}^2/\text{g}$ with the presence of mesopores. A retention rate of 98% is achieved by 0.5 g of activated charcoal obtained from date stones, for a contact time of 60 min and 0.6 g can eliminate 95% of blue Bemacid after a contact time of 65 min.

The pseudo-first order, pseudo-second order, and intraparticle and external diffusion kinetics models were investigated. The result shows that the adsorption kinetics are better with the pseudo-second order model for BR and pseudo-first order model for RB. In this study, isotherms of Langmuir, Freundlich, Temkin and Elovich were studied for the adsorption of BR and BB on date stones as well as activated carbon. The Freundlich, Temkin and Elovich isotherms have the highest correlation coefficients. The mechanism of adsorption of RB / BB by CA is spontaneous and exothermic, but endothermic, with the two dyes on the PND which means that the adsorption reaction consumes energy and Gibbs free energy values confirm that the elimination of textile dye follows physisorption.

Keywords : Activated carbon, dyes, Bleu Bemacid, Red Bemacid, Adsorption, date stones.