

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليدجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie inorganique

Par :

Mlle. MATALLAH Aicha

Mlle. CHERMAT Afaf

THEME

**Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif
préparé à partir des noyaux de dattes**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

KORIBA Bakhti

MAA

Président

GUERMIT Mounira

MAA

Examinatrice

GHERBIA Abdelali

MCA

Promoteur

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Les recherches exposées dans ce mémoire ont été menées au sein du laboratoire de physico-chimie de département de sciences de la matière, université Amar Telidji-Laghouat sous la direction de M^r/ **A. Gherbia**.

Nous tenons à remercier notre promoteur de mémoire M^r/ **A. Gherbia** enseignant à l'université de Laghouat, département de sciences techniques. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude, pour nous avoir dirigé et pour son soutien dans tous les instants, son écoute et sa disponibilité tous le long de ce travail.

Nous remercions M^r/ **B. Koriba**, enseignant à l'université de Laghouat, département de sciences de la matière, de nous avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire.

Nous remercions vivement M^{me}/ **M. GUERMIT** enseignante à l'université de Laghouat, département de sciences techniques, de nous avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Un énorme merci à tous nos collègues d'étude sans exception, et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail.

Pardon à tous ceux que nous avons oublié ou que nous n'avons pas cité.

Liste des abréviations

A : Absorbance.

BM : Bleu de méthylène.

CA : Charbon actif.

CAP : Charbon actif en poudre.

C₀ : Concentration initiale du soluté (mg L⁻¹).

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg L⁻¹).

C_t : Concentration résiduelle du soluté à l'instant t (mg L⁻¹).

K₁ : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min⁻¹).

K₂ : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (mg g⁻¹ min⁻¹).

m : Masse de l'adsorbant (g).

PPO : Pseudo-premier-ordre.

PSO : Pseudo-second-ordre.

q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg g⁻¹).

q_{e calc} : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée (mg g⁻¹).

q_{e exp} : Capacité d'adsorption l'équilibre expérimentale (mg g⁻¹).

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg g⁻¹).

R(%) : Rendement d'élimination de BM.

R² : Coefficient de corrélation des régressions linéaires.

T : Température (K).

UV : Ultra-violet.

V : Volume de la solution (L).

Liste des figures

Figure (I-1): Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.	5
Figure (I-2) : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique à balayage	8
Figure (III-1) : Aspect externe des noyaux de dattes.....	14
Figure (III-2): Représentation du processus de préparation du charbon actif.	15
Figure (III-3) : Structure du bleu de méthylène.....	16
Figure(III-4): Schéma simplifié de la procédure d'adsorption en système batch.....	16
Figure (IV- 1): Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BM ($\lambda=664$ nm).	18
Figure (IV- 2) : Evolution de la Capacité d'adsorption en fonction du temps de contact.	19
Figure (IV- 3): Application du modèle cinétique: Pseudo premier ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur CA.	20
Figure (IV- 4) : Application du modèle cinétique: Pseudo second ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur CA.	22
Figure (IV- 5) : Effet du pH sur la rétention du bleu de méthylène.....	23
Figure (IV- 6): Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le CA.	24
Figure (IV- 7) : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA.	26
Figure (IV- 8) : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA.	27
Figure(IV- 9 A et B): Effet de dose d'adsorbant CA sur le taux d'élimination R(%) et la capacité d'adsorption (q_e) du bleu méthylène.	28

Liste des tableaux

Tableau (I-1): Comparaison entre la physisorption et la chimisorption .	4
Tableau (II-1): Principaux groupements chromophores et auxochromes .	11
Tableau (II- 2): Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile .	12
Tableau (III-1): Matériel et produits utilisés. .	14
Tableau(IV-1): Valeurs des constantes du modèle cinétique PPO pour l'adsorption du BM sur le CA.....	21
Tableau (IV-2): Valeurs des constantes du modèle cinétique PSO pour l'adsorption du BM sur le CA.....	22
Tableau (IV- 3) : Paramètres d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur le CA....	26
Tableau (IV- 4) : Paramètres d'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur le CA. .	27

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Partie théorique

I. Généralité sur l'adsorption	3
I.1. Définition de l'adsorption.....	3
I.2. Type d'adsorption.....	3
I.2.1. Adsorption physique (Physiosorption)	3
I.2.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	4
I.3. Etapes du processus d'adsorption	5
I.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	5
I.5. Isothermes d'adsorption	6
I.5. 1. Modèles d'isothermes.....	6
I.6. Cinétique d'adsorption	7
I.6. 1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	7
I.6. 2. Modèle cinétique du pseudo-second-ordre	7
I.7. Charbon actif	8
I.7. 1. Définition du charbon actif	8
I.7. 2. Production et activation du charbon	9
I.7.3. Types de charbon actif.....	10
I.7.4. Utilisation du charbon actif.....	10
II. Les colorants synthétiques.....	11
II.1. Généralité	11
II.2. Définition	11
II.3. Classification des colorants	11
II.4. Utilisation des colorants.....	13
II.5. Toxicité des colorants synthétiques	13

Partie expérimentale

III. Matériel et méthodes.....	14
III.1. Introduction.....	14
III.2. Matériel et produits.....	14
III.3. Préparation et traitement des adsorbants	14
III.3.1. Préparation de l'adsorbant.....	14
III.3.2. Traitement chimique et thermique de l'adsorbant.....	15

III.4. Protocole expérimental	16
III.4.1 Etude d'adsorption	16
III.4.1.1 Réactifs utilisés dans les essais d'adsorption.....	16
III.4.1.2 Essais d'adsorption.....	16
IV. Résultats et discussion	18
IV. 1. Essais d'adsorption.....	18
IV. 1. 1 Courbe d'étalonnage	18
IV. 1. 2 Effet du temps de contact.....	18
IV .1.2.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption	19
IV .1.2.1.1 Pseudo Premier ordre PPO.....	19
IV .1.2.1.1 Pseudo Second ordre PPO	21
IV. 1. 3 Effet du pH de la solution à traiter.....	23
IV. 1. 4 Effet de la concentration initiale de la solution à traiter	24
IV. 1.4.1 Isothermes d'adsorption.....	24
IV. 1. 6 Effet de la dose d'adsorbant	27
Conclusion générale.....	29
Références bibliographiques.....	30

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Récemment, des quantités croissantes de déchets rejetées dans l'environnement représentent l'un des problèmes importants dans le monde et qui attire l'attention de nombreux chercheurs dans le domaine de la protection de l'environnement. Il existe de nombreux types de déchets organiques colorés produits par les industries de textiles, caoutchouc, papier, plastique, cosmétiques... etc. La production annuelle de colorants dans le monde est d'environ 7×10^5 tonnes, 10 à 25 (%) des colorants textiles sont perdus au cours du processus de teinture et que 2 à 20 % de ces colorants sont directement rejetés sous forme d'effluents aqueux dans différents environnements, très visibles même à faible concentration (0,005 ppm).

En général, les colorants sont des matériaux peu dégradables ou ne sont pas influencés par les conditions environnementales [1].

Le rejet de colorants dans le milieu aquatique peut affecter la croissance des bactéries et qui perturbent leur activité et fonctionnement biologique. Les colorants peuvent causer des dommages aux humains, aux animaux et aux organismes vivants aquatiques en fonction de la concentration du colorant et du temps d'exposition. Certains colorants ont été signalés comme étant cancérigènes et mutagènes, et perturbent le métabolisme biologique [2].

Pour toutes ces raisons, il est nécessaire de traiter les effluents contenant divers types de substances toxiques avant leur rejet dans l'environnement.

En raison de leur structure chimique, les colorants possèdent un potentiel élevé de résistance à la décoloration même lors de l'exposition à la lumière et l'eau [3].

De nombreuses techniques ont été utilisées pour éliminer les colorants dans les eaux usées, telles que l'oxydation, la filtration, l'ozonation et la coagulation, la floculation, le traitement biologique, la filtration membranaire, l'adsorption..... etc [4].

Le traitement par adsorption présente de nombreux avantages, une grande flexibilité dans la conception et le fonctionnement, et par fois une supériorité dans l'élimination des polluants organiques, avec moins d'espace (1/2 ou 1/4 selon les besoins dans un système biologique) [5].

Les déchets solides agricoles en tant que matériau abondant et bon marché largement utilisé comme adsorbant brut ou transformé en charbon actif par un processus d'activation physique[6].

L'adsorption sur charbon actif est largement utilisée dans le traitement des eaux usées en raison de sa surface interne qui le rend idéale pour l'élimination des substances solubles dans l'eau [7].

L'Algérie est l'un des principaux producteurs de dattes avec environ 14% de la production mondiale, selon les statistiques de la FAO (2013), l'Algérie se classe au 4^{ème} rang en termes de production de dattes, après l'Egypte, l'Iran et l'Arabie Saoudite.

L'objectif de cette étude repose sur la préparation d'un charbon actif à partir de noyaux de dattes en tant que déchet agricole local et abondant de la région de BISKRA (sud-est Algérien), applicable dans le traitement de l'eau.

Dans notre partie expérimentale nous avons utilisé le charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes pour éliminer le bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse en mode batch, en faisant varier les paramètres importants intervenant dans l'adsorption du BM tels que le pH de la solution à traiter, la concentration initiale de l'adsorbât BM, le temps de contact, et la masse de l'adsorbant. Les données de l'étude cinétique ont été modélisées par le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-deuxième ordre. Les données expérimentales de l'isotherme à l'équilibre ont été testées par deux modèles à savoir le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

Dans ce contexte, le travail intitulé (Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes) est divisé en deux parties:

Partie I: Cette partie est consacrée à une **généralité sur l'adsorption** et aux **colorants synthétiques**.

Partie II: Cette partie consacrée à la préparation du charbon actif, les protocoles opératoires utilisés pour le processus d'adsorption du BM, une discussion des différents résultats obtenus et les perspectives.

I. Généralité sur l'adsorption

I.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses: on distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbât » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [8].

Il existe quatre paramètres remarquables :

- L'adsorbant : un facteur de purification qui élimine les impuretés ;
- La molécule à adsorber : les molécules polluantes ;
- L'eau à traiter : échantillon qui prend les molécules polluantes ;
- La surface spécifique des matériaux : les solides dans les milieux naturels (Argile, silice, ...) possèdent des surfaces spécifiques variables.

I.2. Type d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbât sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux catégories (Tableau I-1) :

I.2.1. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbât) sur d'un solide (adsorbant) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de type Van der Waals, qui sont des forces attractives.

L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible (<10kcal) avec une température basse et une réversibilité parfaite; c'est-à-dire une augmentation de température ou diminution de la pression en gendre l'apparition du phénomène de désorption, par élévation de la pression, il y aura formation de plusieurs superposées [9].

I.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, l'adsorption est les forces d'interaction (molécules-surface active) sont pareilles à celles des liaisons covalentes, ou électrovalences. Comme les réactions chimiques, elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique et elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (10-200kcal) [9].

L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique.

Généralement, l'adsorption réalisée à basse température et réversible, ce pendant certaine adsorption lorsqu'elles sont réalisées à haute température comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur les métaux peuvent ne pas restituer le composé d'origine, de telles adsorptions sont dites irréversibles.

Tableau (I-1): Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [10].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Température du processus	Favorisée par un abaissement de température en général	Favorisée par accroissement de température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Prise de saturation	Phénomènes multicouches en général	Phénomènes monocouches en général
La nature d'adsorbat	La quantité d'adsorbat élevée dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant	Dépend de l'adsorbant et l'adsorbat

I.3. Etapes du processus d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (Figure I -1) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

4- Adsorption proprement dite [11].

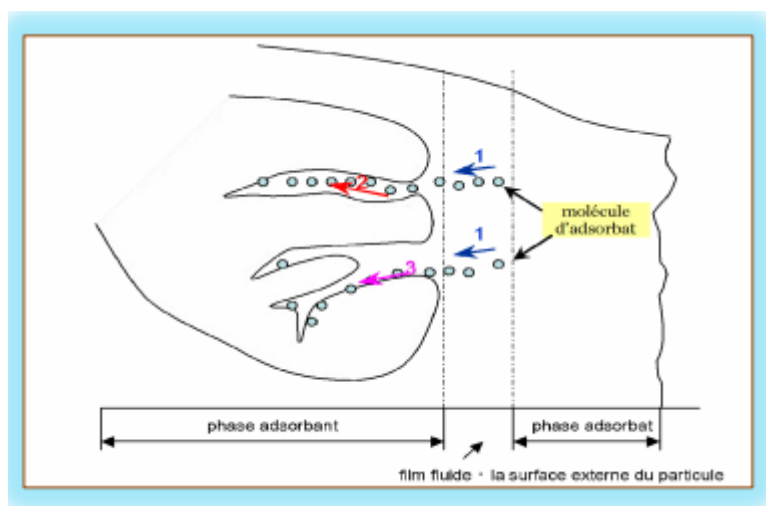


Figure (I-1): Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.

I.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire.
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH [12-13].

I.5. Isothermes d'adsorption

I.5. 1. Modèles d'isothermes

La modélisation d'une isotherme d'adsorption donne une description mathématique la plus adéquate et très proche des valeurs réelles, les modèles de Freundlich et de Langmuir sont les plus connus et donc les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption [14].

I.5. 1. 1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) repose sur les hypothèses suivantes :

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

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \dots \dots (1)$$

Où :

q_e : capacité d'adsorption (mg g^{-1}) ;

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre (mg L^{-1}) ;

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

b : Coefficient d'adsorption (L mg^{-1}), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbât sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbât.

$q_m . b = K_L$: constante d'équilibre de Langmuir (L g^{-1}) [15].

I.5. 1. 2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. La théorie de Freundlich (1909) repose sur les hypothèses que l'adsorption multicouche avec la possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées [16]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots(2)$$

Où :

q_e : quantité adsorbée par gramme du solide (mg g^{-1}).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg L^{-1}).

K et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis –à vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} K + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Ln} C_e \dots\dots\dots(3)$$

La valeur $(1/n)$ de représente l'intensité d'adsorption, qui informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant.

I.6. Cinétique d'adsorption

La vitesse de réaction aboutissant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide, dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants se fixent sur le matériau mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât [17].

I.6. 1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante [18] :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = -K_1 t + \text{Ln} q_e \dots\dots\dots(4)$$

I.6. 2. Modèle cinétique du pseudo-second-ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre est représenté par la formule suivante [19]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots(5)$$

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

$$H = K_2 q_e^2 \dots\dots\dots(6)$$

Avec,

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg g^{-1})

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg g^{-1})

k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min mg^{-1})

t : temps de contact (min).

I.7. Charbon actif

I.7. 1. Définition du charbon actif

Le charbon actif, aussi nommé charbon activé ou carbone activé est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui possède un haut degré de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation d'un précurseur à haute température.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [20].

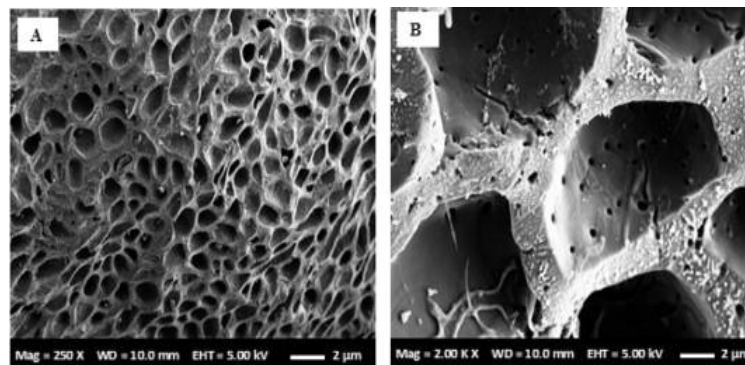


Figure (I-2) : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique à balayage [20].

I.7. 2. Production et activation du charbon

I.7.2.1. Matières premières

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, ou matériau végétal, activés en présence d'agents d'activation, qui sont ensuite calcinés dans des conditions contrôlées pour créer une structure poreuse. Il existe plusieurs qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement [21].

I.7.2.2. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées; les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 800°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [22].

Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée [23].

I.7.2.3. Activation

L'activation permet de développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique [24].

I.7.2. 3.1. Activation physique

La méthode d'activation physique consiste à soumettre le précurseur à une température comprise généralement entre 700 et 1000 °C sous atmosphère inerte. Cette opération a pour rôle d'ouvrir et de développer la porosité du matériau. La température, la vitesse de montée de la température, la durée du traitement influencent le rendement charbon mais aussi ses caractéristiques [25].

I.7.2. 3.2. Activation chimique

Lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4) influent sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant [23]. 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 des composés volatils (méthanol, acide acétique, ...etc), conduisant ainsi à un meilleur rendement [26].

I.7.3. Types de charbon actif

I.7.3.1. Charbon actif en grain (CAG)

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

I.7.3.2. charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP présente une granulométrie de 100 avec un diamètre moyen situé entre 15 et 50 μm . Il a une large surface externe mais une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [27].

I.7.4. Utilisation du charbon actif

Le charbon actif est utilisé dans plusieurs domaines :

- Traitement des eaux.
- Purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires.
- Action catalytique en tant que support de catalyseur.

II. Les colorants synthétiques

II.1. Généralité

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 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 colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [28].

Tableau (II-1): Principaux groupements chromophores et auxochromes [28].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

II.2. Définition

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [29]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [28].

II.3. Classification des colorants Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [28].

- **Classification chimique**

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

- **Classification tinctoriale**

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

Le tableau (I.2) on représente les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Tableau (II- 2):*Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [30].*

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles.
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux.
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre).
Dispersé	non hydrosoluble
	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de Colorant.
réactifs soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe Chimiquement.

II.4. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc.

II.5. Toxicité des colorants synthétiques

Les colorants sont des composés difficilement biodégradable par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs [31-32], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [31].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [32].

III. Matériel et méthodes

III.1. Introduction

Le but de cette partie est de présenter la méthode de préparation du charbon actif en tant qu'un matériau adsorbant issu de noyaux de dattes.

III.2. Matériel et produits

Le matériel et les produits utilisés au cours de ce travail sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau (III-1): Matériel et produits utilisés.

Matériel	Produits
• Etuve • Four électrique • Agitateur magnétique. • Balance analytique • pH mètre • UV-Visible (SP-3000 nano OPTIMA). • Verrerie courant de laboratoire • Tamiseur marque RETCH (Type AS200).	• Bleu de méthylène • Hydroxyde de sodium (NaOH) • Acide chlorhydrique (HCl) • Eau distillée • Charbon actif (noyaux de dattes)

III.3. Préparation et traitement des adsorbants

III.3.1. Préparation de l'adsorbant

Les noyaux de dattes utilisés dans ce travail provenant de la région de Biskra, (La figure III-1) nous donne l'aspect extérieur des noyaux de dattes.



Figure (III-1) : Aspect externe des noyaux de dattes.

Avant de commencer les essais d'adsorption du bleu de méthylène BM, les noyaux de dattes ont subi un lavage plusieurs fois à l'eau de robinet, séchés à l'étuve pendant 24h à 60°C, suivi par un broyage mécanique jusqu'à l'obtention d'une poudre de différentes granulométries. Tamisés à travers un certain nombre de tamis de différentes mailles à l'aide d'un tamiseur de marque RETCH (Type AS 200). La granulométrie comprise entre 315-500µm a été retenue pour nos différents essais.

III.3.2. Traitement chimique et thermique de l'adsorbant

Le traitement chimique des particules de noyaux de dattes par l'hydroxyde de sodium consiste à mélanger 10 g de poudre de noyaux de dattes avec un volume de 200 ml d'hydroxyde de sodium NaOH 0.05M. Les mélanges sont mis sous agitation pendant 4h, puis filtrés à l'aide d'une membrane Wattman N° 4, suivi d'un lavage plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à la disparition complète des traces de soude. Par la suite, les particules de ses noyaux de dattes sont séchées à une température de 60°C pendant 24h.

Les noyaux de dattes traités chimiquement par NaOH ont subi un traitement thermique dans un four électrique avec des rampes de 5°C/ min et à l'abri de l'air jusqu'à atteindre une température de 600°C qui sera maintenu pendant une heure. Les échantillons, par la suite, sont laissés dans le four jusqu'à ce que la température devienne ambiante.

Le charbon actif (CA) obtenu par ce traitement a été lavé abondamment à l'eau distillée, filtré et séché à l'étuve à 100°C pendant 2h puis tamisés pour obtenir à la fin des particules de diamètre de 315 à 500µm.



Figure (III-2): Représentation du processus de préparation du charbon actif.

III.4. Protocole expérimental

III.4.1 Etude d'adsorption

III.4.1.1 Réactifs utilisés dans les essais d'adsorption

La solution mère utilisée pour les essais d'adsorption est préparée à partir du bleu de méthylène (3,7-bis (Diméthylamino)–phénothiazin-5-ium chloride, $C_{16}H_{18}N_3SCl$, 98.5 % pureté, Fluka) de concentration 500 mg/L. Les solutions filles sont préparées juste avant emploi par dilution de la solution mère.

Le pH des solutions à traiter a été ajusté par 0.1M d'acide chlorhydrique (37% pureté, Chimie-Plus) ou par addition d'une solution de 0.1M d'hydroxyde de sodium NaOH (98% pureté, Fluka Chemika).

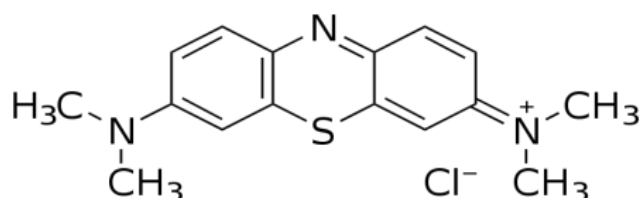


Figure (III-3) : Structure du bleu de méthylène.

III.4.1.2 Essais d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été réalisés en système batch, en mélangeant 0.08g d'échantillon CA du charbon actif avec 50 ml de la solution à traiter du bleu de méthylène BM.

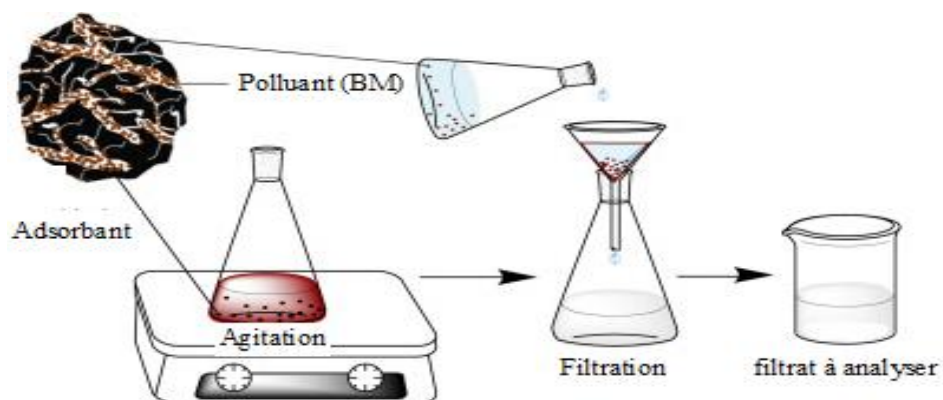


Figure (III-4): Schéma simplifié de la procédure d'adsorption en système batch.

L'effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudié pour différentes masses d'adsorbant de 0.01 à 0.1g pour le charbon actif (CA) pour un pH égal à 6 et une température de 25°C.

L'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudié dans la gamme de pH 2.0 à 10.0, à 25 °C.

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène BM (100 mg/L) a été étudié sur différent intervalle de temps de 5 à 180 min pour un pH égal à 6 et une température de 25°C.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de la solution du bleu de méthylène de 50 à 500 mg/L avec un rapport masse de l'adsorbant sur le volume de la solution de 0.08g g/50 ml, pendant une durée de 24h. Le pH étant maintenu constant et égal à 6 et à une température de 25°C durant toutes ses expériences.

La concentration du bleu de méthylène dans la solution a été déterminée par spectrophotomètre UV-Visible à une la longueur d'onde $\lambda_{\max}$ (nm)= 664.

La quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre (q_e) a été calculée par l'expression suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \dots\dots\dots (1)$$

Avec :

q_e : Capacité d'adsorption d'adsorbant (mg g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg l^{-1}).

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg l^{-1}).

m : Masse de solide utilisée (g).

V : Volume de la solution à traiter (ml).

Le taux d'élimination $R(\%)$ du bleu de méthylène a été calculé par la relation (2):

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

IV. Résultats et discussion

IV. 1. Essais d'adsorption

IV. 1. 1. Courbe d'étalonnage

Dans le but de déterminer le domaine de linéarité et de tracer la courbe d'étalonnage qui obéit à la loi de *Beer-Lambert*, nous avons préparé plusieurs solutions étalons de concentrations différentes variant de $0,125 \text{ mg L}^{-1}$ à 1 mg L^{-1} .

La courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration initiale en Bleu de Méthylène, $A = f(C_0)$, les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante:

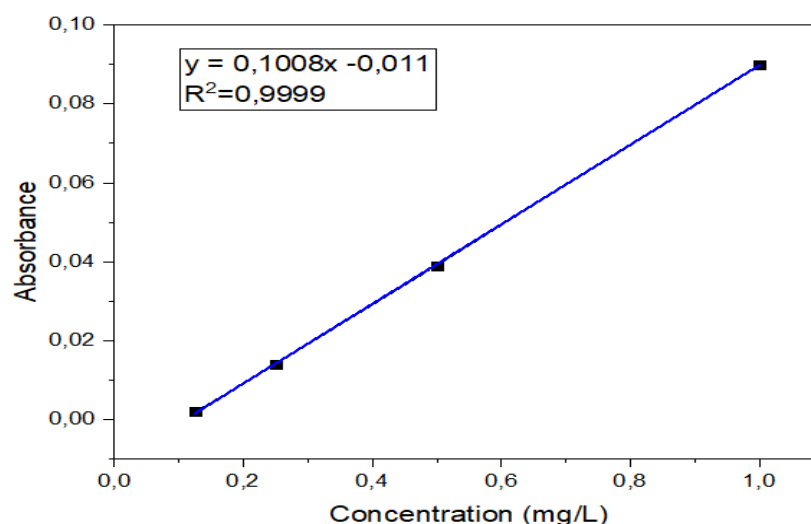


Figure (IV- 1): Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BM ($\lambda=664 \text{ nm}$).

D'après la figure (IV.1), la courbe d'étalonnage de cette molécule présente une bonne corrélation à la longueur d'onde caractéristique avec un coefficient de corrélation égale à $R^2 = 0,9999$; donc on peut conclure que le domaine de travail choisi satisfait les limites relatives à la loi de *Beer-Lambert*.

IV. 1. 2 Effet du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du colorant sur le charbon active CA, une étude de l'évolution la capacité d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases (phase aqueuse et phase solide du charbon actif) a été menée en régime discontinu.

Les résultats expérimentaux de l'effet du temps de contact sont présentés par la figure ci-dessous:

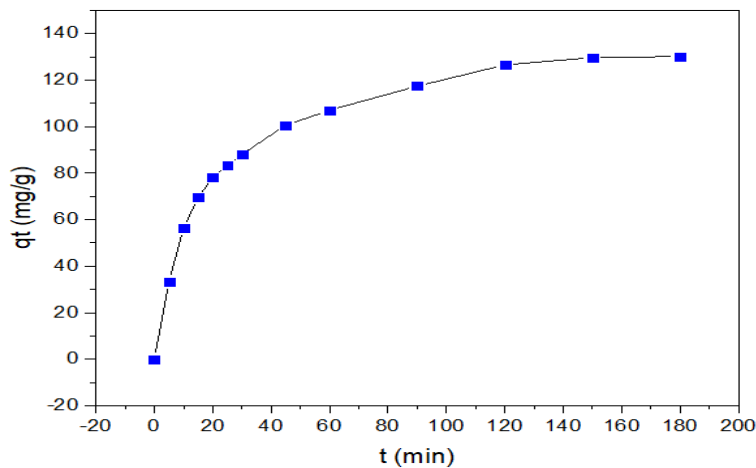


Figure (IV- 2) : Evolution de la Capacité d'adsorption en fonction du temps de contact.

$\{C_{0BM} = 500 \text{ mg/l}; T = \text{température ambiante} ; m = 0.16 \text{ g}; pH = 6, V=100\text{ml}\}$

On voit clairement que la quantité du bleu de méthylène BM adsorbée augmente avec l'augmentation du temps de contact. La figure (IV. 2) montre également trois phases importantes du processus d'adsorption. Dans la première phase, la vitesse d'adsorption du bleu de méthylène a été rapide dans les 35 premières minutes. Dans la deuxième phase, l'adsorption commence à ralentir mais n'a pas augmenté de manière significative. Dans la troisième phase, l'équilibre est atteint après 150 min et pas de changement remarquable après ces temps.

IV. 1. 2.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales et donner des informations essentielles pour l'utilisation de BM dans le domaine d'adsorption.

Nous avons utilisé deux modèles cinétiques à savoir le pseudo premier ordre (**PPO**) et le pseudo second ordre (**PSO**).

IV.1.2.1.1 Pseudo premier ordre PPO

L'expression est donnée par Lagergren [33] :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots (1)$$

Où :

k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM sur les CA en (min^{-1}).

q_e : quantité du BM adsorbée à l'équilibre en (mg/g). q_t : quantité du BM adsorbée à l'instant t en (mg g⁻¹).

t : temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots\dots(2)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = -K_1 t + \ln q_e \dots\dots\dots (3)$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [34].

La droite obtenue par le pseudo 1^{er} ordre est représentée ci-dessous :

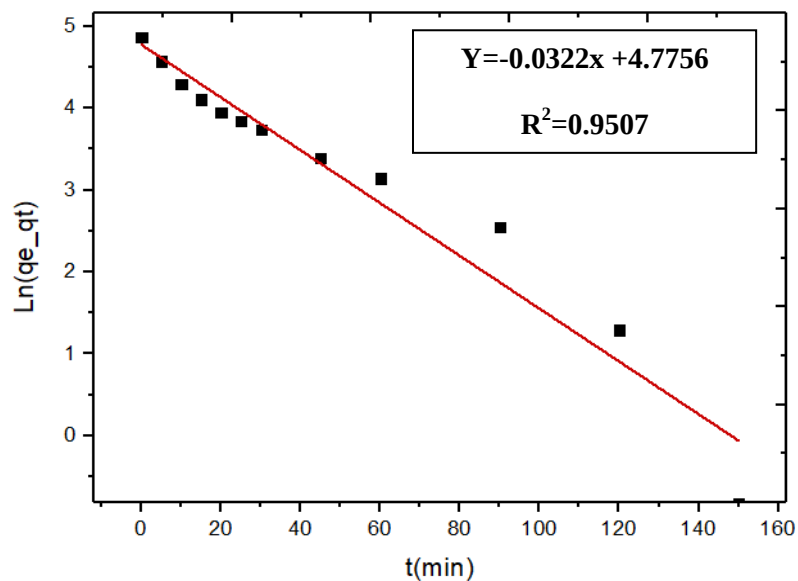


Figure (IV 3): Application du modèle cinétique: Pseudo premier ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur CA.

Le traçage de la forme linéaire du modèle pseudo-premier, a permis de calculer les paramètres cinétiques de ce modèle; afin de décrire la cinétique d'adsorption du BM en fonction du temps.

Les valeurs des constantes du modèle pseudo-premier ordre à savoir la quantité adsorbée théorique $q_{e, \text{cal}}$, la constante de vitesse K_1 et le coefficient de corrélation R^2 sont réunies dans le tableau ci-dessous:

Tableau (IV-1) : Valeurs des constantes du modèle cinétique PPO pour l'adsorption du BM sur le CA.

Modèle pseudo-premier ordre			Capacité expérimentale
K_1	$q_{e, \text{cal}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$q_{e, \text{exp}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
0.0322	118.58	0.95	130.22

IV. 1.2.1.2. Pseudo Second ordre PSO

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [35]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (4)$$

Où :

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du BM sur les CA en (g/mg/min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g), q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$q_t = \left(\frac{K_2 q_e^2 t}{K_2 q_e t + 1} \right) \dots\dots\dots (5)$$

La forme linéaire de l'équation précédente est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots (6)$$

$H=K q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min).

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [34].

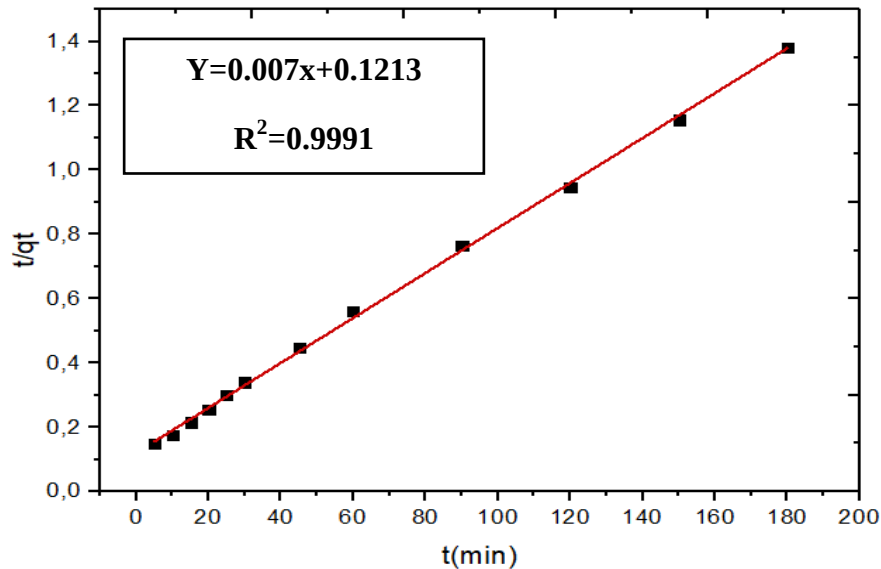


Figure (IV- 4) : Application du modèle cinétique: Pseudo second ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur CA.

A partir de la courbe de pseudo-second ordre obtenue, nous avons pu calculer les valeurs des constantes du modèle pseudo-second ordre à savoir la quantité adsorbée théorique $q_{e, cal}$, la constante de vitesse K_2 et le coefficient de corrélation R^2 sont réunies dans le tableau ci-dessous:

Tableau (IV-2): Valeurs des constantes du modèle cinétique PSO pour l'adsorption du BM sur le CA.

Modèle pseudo-second ordre			Capacité expérimentale
K_2	$q_{e, cal} (mg. g^{-1})$	R^2	$q_{e, exp} (mg. g^{-1})$
$4.039.10^{-4}$	142. 85	0.99	130.22

D'après les résultats obtenus, il apparaît clairement que le facteur de corrélations R^2 obtenu lors de l'application du modèle pseudo second-ordre est plus élevé et proches de l'unité (1). On

remarque aussi que la valeur de la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre déterminée théoriquement par le modèle PSO « $q_{e, cal}$ » est proche à celle trouvée expérimentalement « $q_{e, exp}$ » indiquant que la cinétique d'adsorption du BM sur le CA suit le modèle pseudo-second ordre.

IV. 1. 3 Effet du pH de la solution à traiter

Le pH initial des solutions à traiter est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [36], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer : (1) la charge de la surface de l'adsorbant, (2) le degré d'ionisation de l'adsorbat et (3) le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [37].

Dans le but d'étudier l'effet de pH sur le processus d'adsorption du BM sur le charbon Actif (CA), nous avons choisi cinq différents pH (2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10).

Les solutions à traiter sont ajustés par l'ajout de HCl (0,1N) ou par la soude NaOH (0,1N).

Dans une série de flacons nous avons introduit une masse constante de 0,16 g de charbon actif avec 100 ml d'une solution de BM à une concentration initiale de 500 (mg L⁻¹) et à différents pH. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure ci-dessous

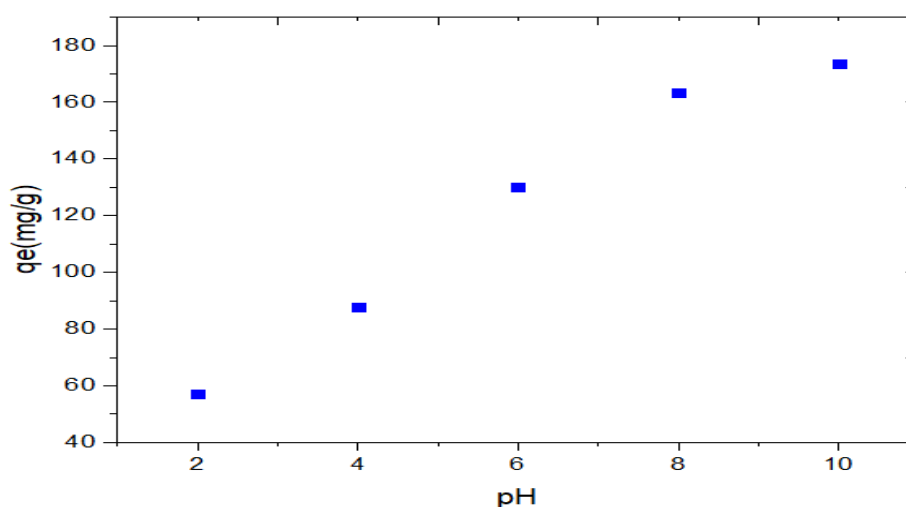


Figure (IV- 5) : *Effet du pH sur la rétention du bleu de méthylène.*

La figure (IV.5), montre clairement que plus la valeur du pH augmente plus la capacité d'adsorption du BM augmente, cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H⁺ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène BM⁺ (polluant cationique) avec les sites actifs de l'adsorbant CA, en

raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions H^+ et le colorant cationique BM^+ pour les sites d'adsorption [38].

Par contre, la bonne interaction en milieu basique serait due au fait que la surface de l'adsorbant serait chargée négativement et la concentration en H^+ diminue entraînant une forte attraction avec le BM^+ qui est chargé positivement [39].

IV. 1. 4 Effet de la concentration initiale de la solution à traiter

L'étude expérimentale de l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant BM sur la capacité d'adsorption a été étudiée dans la gamme de concentration initiale allant de 100 à 500 mg/L.

La figure (IV. 6) ci-dessous représente la courbe de l'isotherme d'adsorption exprimant la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration du BM à l'équilibre (C_e).

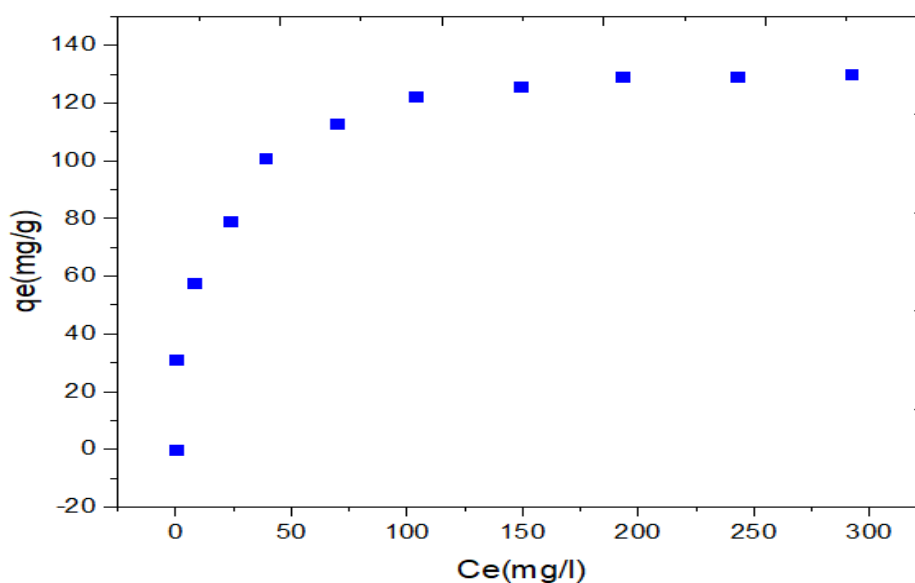


Figure (IV- 6): Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le CA.

IV. 1. 4 .1 isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [40]. En général, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [41].

L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, deux modèles théoriques ont été appliqués sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir le modèle de **Langmuir** et le modèle de **Freundlich**.

Afin de décrire l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le CA, nous avons utilisé deux modèles, à savoir le modèle de *Langmuir* et le modèle de *Freundlich*.

Le modèle de *Langmuir* repose sur l'hypothèse que tous les sites de surfaces ont la même réactivité qui indiquant la formation d'une monocouche.

La forme linéaire du modèle de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \dots\dots\dots (7)$$

En portant (C_e/q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e), on obtient une droite de pente ($1/q_m$) et d'ordonnée à l'origine ($1/q_m b$).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par le facteur de séparation (R_L), est une constante sans dimension [42] :

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad \dots\dots\dots (8)$$

Selon la valeur de R_L , on distingue les différents cas suivants :

- $0 < R_L < 1$: l'adsorption est favorable;
- $R_L > 1$: l'adsorption défavorable;
- $R_L = 1$: l'adsorption est linéaire;
- $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.

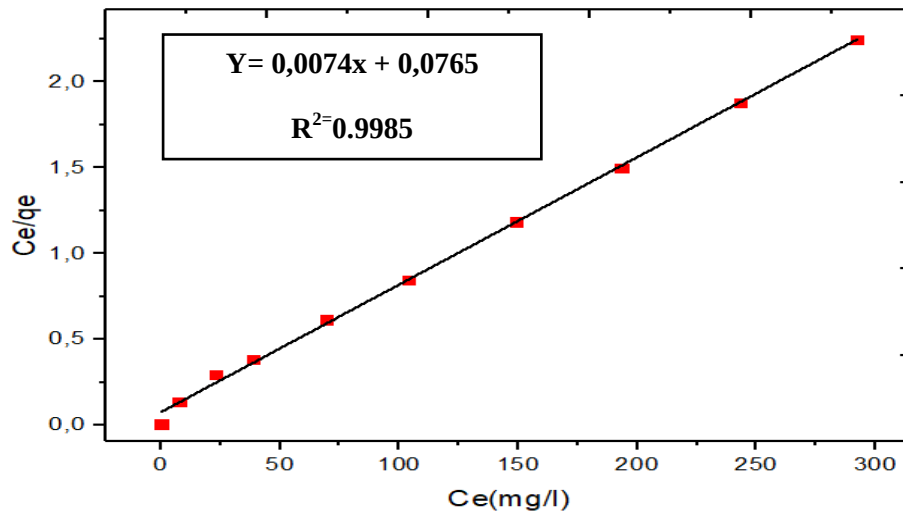


Figure (IV- 7) : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA.

Tableau (IV- 3) : Paramètres d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur le CA.

Adsorbant	Isotherme de Langmuir			
CA	q_{max} (mg/g)	b (l/mg)	R_L	R^2
	135.13	0.0967	0.020	0.998

Le modèle de Freundlich correspond à une équation empirique utilisée pour décrire l'adsorption sur les surfaces énergétiquement hétérogènes avec possibilité de formation de multicouches.

La forme linéaire du modèle de Freundlich est donnée par la relation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \dots\dots\dots (9)$$

On porte $\ln(q_e)$ en fonction du $\ln(C_e)$, on obtient la pente ($1/n$) et l'ordonnée à l'origine ($\ln K_f$).

Selon la valeur de ($1/n$), on distingue les différents cas suivants [43]:

- ($1/n$) = 1 : l'isotherme est linéaire de type C ;
- ($1/n$) > 1 : l'isotherme est convexe de type S ;
- ($1/n$) < 1 : l'isotherme est concave de type L ;
- ($1/n$) << 1 : l'isotherme est de type H.

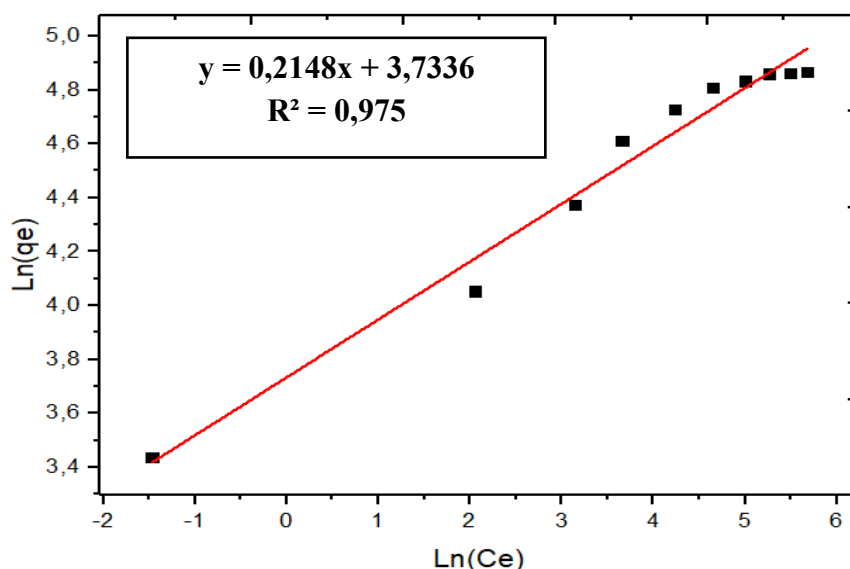


Figure (IV 8) : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA.

Tableau (IV 4) : Paramètres d'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur le CA.

Adsorbant	Isotherme de Freundlich			
CA	$(1/n)$	n	$\ln(K_f)$	R^2
	0.2148	4.6554	3.7336	0.975

Selon le tableau (VI. 5), la capacité maximale ($q_{\max}$) de fixation du BM sur CA est 135,13 (mg/g). On remarque aussi une meilleure applicabilité du modèle de *Langmuir* qui a le facteur de corrélation le plus élevé par rapport au modèle de *Freundlich* (tableau (VI. 6)), ce qui décrit une adsorption ayant lieu sur des sites homogènes, indiquant la possibilité d'adsorption monocouche, et qui s'explique aussi que tous les sites de surface ont la même réactivité. D'autre part, la valeur de R_L est entre 0 et 1 qui indique que l'adsorption est favorable sur CA, on remarque que la valeur de la pente ($1/n$) est inférieure à 1 ce qui représente que l'adsorption est favorable avec un isotherme de type-L [44].

IV. 1. 6. Effet de la dose d'adsorbant

L'étude de l'effet de la dose d'adsorbant (charbon actif) pour un volume donné sur l'efficacité de la capacité d'adsorption du colorant a été réalisée sous les conditions suivantes :

$$(T = 25^\circ\text{C}; \text{pH}_i = 6.2, t = 1\text{h} ; C_0 = 500\text{mg/L})$$

L'évolution de la capacité d'adsorption du colorant BM en fonction de la quantité du charbon actif CA est représentée dans la figure (VI. 9).

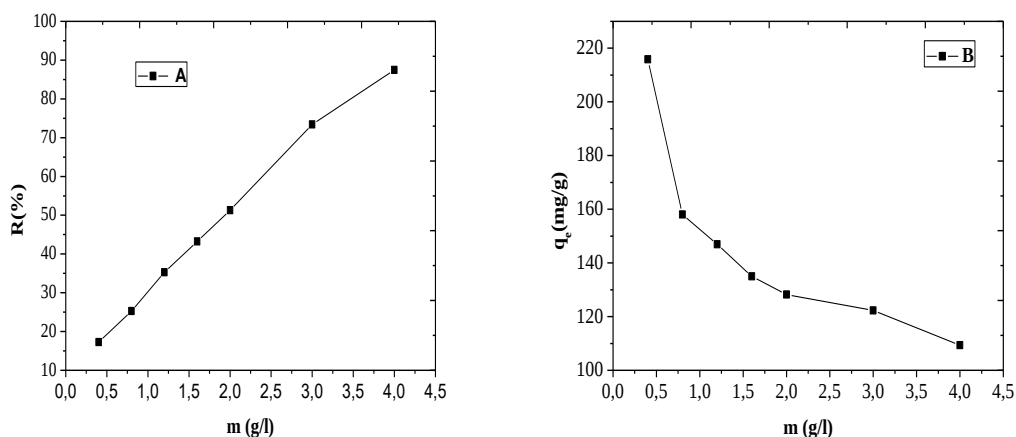


Figure (IV- 9 A et B):*Effet de dose d'adsorbant CA sur le taux d'élimination $R(\%)$ et la capacité d'adsorption (q_e) du bleu méthylène.*

La figure (VI. 9A et B) présente l'effet de la dose d'adsorbant sur le taux d'élimination $R(\%)$ et la capacité d'adsorption (q_e) du bleu de méthylène, il est clair que le taux d'élimination a augmenté avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, tandis que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse. Cela peut être dû à l'augmentation de la surface et du nombre de sites actifs disponibles pour la fixation des du bleu de méthylène BM. Ceci est similaire aux études rapportées par d'autres travaux de recherche [45-46].

Conclusion générale

Cette étude a montré la possibilité d'adsorber un contaminant organique (le bleu de méthylène) par un charbon actif issu d'un déchet agricole local largement disponible en Algérie à savoir les noyaux de dattes. L'adsorbant a montré une bonne efficacité de rétention du bleu de méthylène, la capacité maximale de fixation du BM sur le charbon actif est de 135.13 mg g^{-1} , D'autre part, la valeur de R_L est entre 0 et 1 indiquant que l'adsorption est favorable sur ce charbon actif. Les résultats de l'effet du temps de contact ont montré que la rétention du bleu de méthylène est rapide dans les 35 premières minutes et que le temps d'équilibre est atteint après 150 min avec un rendement d'adsorption est égal à 87.8 %, les données cinétiques sont mieux décrites par le modèle de pseudo-second-ordre.

Le rendement d'adsorption croît avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène et du pH. Les isothermes d'adsorption suivent le modèle de Langmuir indiquant la possibilité d'adsorption monocouche du bleu de méthylène sur le charbon actif.

En fin, la possibilité de la valorisation des noyaux de dattes a été confirmée, le charbon actif issu de ces noyaux de dattes peut jouer un rôle important dans la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

Sur le plan des perspectives, il serait intéressant d'effectuer des tests d'adsorption sur d'autres colorants anioniques et ainsi sur les métaux lourds.

Références bibliographiques

- [1] Crini, G., **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review**, *Bioresour. Technol.* 2006. 97: p. 1061–1085.
- [2] Y. Slokar, A.L.M., **Methods of decoloration of textile wastewaters**. *Dyes and Pigment* 1998. 37(4): p. 335-356.
- [3] P.Vandevivere, R.B., W.Verstraete, **Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry, review of emerging technologies**. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998. 72(4): p. 289–302.
- [4] Yesilada, O., Cing, S., Asma, D, **Decolourisation of the textile dye Astrazon Red FBL by *Funalia trogii* pellets**. *Bioresource Technology*, 2002. 81: p. 155– 157.
- [5] EMILIAN KOLLER, G.c., Robert L ., « **Techniques de l'ingénieur - Génie and A.R.D.M. des procédés** », *Principles of adsorption and adsorption process*. John Wiley 1984: p. 397.
- [6] Attia, A., A.,Girgis, B, S.,Khedr, S, **Capacity of activated carbon derived from pistachio shells by H₃PO₄ in the removal of dyes and phenolics**. . *J. Chem. Technol.Biotechnol.* 2003. 78: p. 611-619.
- [7] Iqbal, M., J.,Ashiq, M, N, **Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal**. *J. Hazard.Mater.* *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 139: p. 57-66.
- [8] Mejda, B., **Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires**
- [9] Le Page, J.-F., **Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels**1978: *Editions Technip*.
- [10] BOUAZZA, F., **Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées**. *Mémoire de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen*, 2012: p. 9 11.
- [11] C.AYRAL, **Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif**, *thèse de doctorat, université de Toulouse*, 2009 p 42.
- [12] A.REFFAS, **Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café**, *thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine*, 2010, p 48.
- [13] S.HADDOUM, S.SELATNIA, **Biosrption du plomb sur une biomasse (*pleuratus Mutilus*)**, *mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique*, 2005, p 28.

- [14] Babakhouya N. **Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels.** *Mémoire Magister: Université M'hamed Bougara. BOUMERDES*, 2009-2010.
- [15] Bougdah N. **Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite.** *Mémoire Magister: Université 20 Août 55.SKIKDA*, 2007.
- [16] Oubagha N. **Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique,** *Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou*, 15/11/2011.
- [17] M. Ibn Ghazala, 2009, **Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds,** *Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc*
- [18] Y. Ho, G. McKay, **The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat,** *Water Res.* 34 (3) (2000) 735–742.
- [19] T.Daoud, **Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus »,** *Diplôme de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach-Alger*, 2007.
- [20] Aboua, K.N., Yeboue, Y.A., Yao, K.B., Goné, D.L. and Trokourey, A. (2015) **Investigation of Dye Adsorption onto Activated Carbon from the Shells of Macoré Fruit.** *Journal of Environmental Management*, 156, 10-14.
- [21] Cherraye R. **Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant).***Mémoire d'académique. Université Kasdi merbah. OUARGLA*, 2012.
- [22] Creanga M. **Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique),** *INPT; 2007.*
- [23] Benamraoui F. **Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.** *Magister: Université Ferhat Abbas. SETIF*, 2014.
- [24] C. AYRAL, **Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif.** *L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE. Thèse pour obtenir le grade de DOCTORAT Ch.1 p8 et 9, avril 2009.*
- [25] Vagner C. **caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse.** *Thèse: Université de METZ*, 2003.
- [26] Mouhamed L. **Adsorption de métaux lourds dans des eaux usées par des charbons actifs préparés à partir de biomasses locales.** *Diplôme D'ingénieur : Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement*, 2007-2008.

- [27] N. Yahiaoui, 2012, **Etude de l'adsorption des composés phenologiques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif**, *Mémoire de Magister*, Université de Tizi Ouzou.
- [28] J.Griffiths. **Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction**. In: *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).
- [29] G.Simont. **Guide des techniques de l'ennoblissement textile**. *Chapitre 11, edition industrie textile 1982*.
- [30] A. Demirbas. **Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review**, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.
- [31] H.Desoille, J.Scherrer, R.Truhauter, « **Précis de médecine du travail** », 5ème Edition Masson, 1987.
- [32] C. Bliefert, R. Perraud, « **Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets** ». *Editions de boeck, Bruxelles, 2004*.
- [33] S. Langergren, Zur théorie der sogenannten . **Adsorption geloster stoffe**. Kungliga sevenska, vatenskapsakademiens Hanalinger, 24 (1898) 1-39.
- [34] O. Joseph. **Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués**. *École doctorale Chimie de Lyon (2009)*.
- [35] Y. S. HO, G. Mckay. **Sorption of dye from aqueous solution by peat** . *Chem. Eng. J.* 70(1998) 115-154.
- [36] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. **Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash** . *Journal of Colloid and Interface Science* 409 (2013) 112–122.
- [37] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. **Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin**, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
- [38] M. Abdallah et al. (2016), **Etude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules**. *Journal of Materials and Environmental Science*, 11, 4036-4048.
- [39] A. K. Degbe et al. (2016), **Bio-sorption du Bleu de Méthylène en milieu aqueux** : Etude comparative entre le cactus (*Opuntia ficus indica*) de la ville de Lomé (CL) et celui de Marrakech (CM). *Journal of Materials and Environmental Science*, 12, 4786-4794.
- [40] Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. **Study on the adsorption onto halloysite nanotubes**, *Watre Reserch*, 44 (2010) 1489-1497.

- [41] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghsereht, G. Michael-Wilson, L. Qing. **A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays**, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 (2007) 191-199.
- [42] Doğan M., Abak H. and Alkan M. (2008), **Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium. Parameters and Isotherms**. *Water, Air, & Soil Pollution*, 192, 141-153.
- [43] MOLLE, **Filtres plantes de roseaux: limites hydrauliques et rétention du phosphore**, *Thèse de doctorat, l'université de Montpellier II, France, (2003)*.
- [44] Shavandi, M. A., Z. Haddadian., M. H. S. Ismail., N. Abdullah & Z. Z. Abidin. 2012. **Removal of Residual Oils from Palm Oil Mill Effluent by Adsorption on Natural Zeolite**. *Water, air and soil pollution* 223 (7): 4017–4027.
- [45] Dorris, K. L., L. J. Yu., S. S. Shukla., A. Shukla & J. L. Margrave. 2003. **Adsorption of Chromium from Aqueous solutions by Maple Sawdust**. *Journal of Hazardous Materials* 100 (1-3): 53–63.
- [46] Abdel-Ghani, N. T., M. Hefray & G. A. F. EL-Chaghaby. 2007. **Removal of Lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbent**. *International Journal of Environment Science and Technology* 4 (1): 67 – 73.

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحديد قدرة الامتزاز لكربون منشط محضر من نوى التمر، لإزالة صبغ كاتيوني ازرق الميثيلين. أجريت تجارب الامتزاز بطريقة غير مستمرة. لمعرفة تأثير بعض العوامل على إمتزاز الصبغ كتأثير الزمن، تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول، التركيز الأولي لصبغ ازرق الميثيلين وتأثير كتلة المادة المازة. تم فحص سلوك إمتزاز هذا الصبغ عند التوازن بإستعمال نموذج لنجمير و نموذج فرنديتش حيث بيّنت النتائج توافق البيانات مع نموذج لنجمير. الدراسة الحركية لإمتزاز الصبغ تشير إلى أن العملية تحقق نموذج شبه الرتبة الثانية. الكربون المنشط المستخدم في هذه الدراسة يعد فعال في القضاء على الأصباغ الموجبة، ويمكن أن تكون هذه المواد بديل مثيرة للاهتمام.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، أزرق الميثيلين ، الفحم المنشط، ايزوثرم، نوى التمر.

Résumé

L'objectif de cette étude est de déterminer le pouvoir adsorbant d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes, pour éliminer un colorant cationique le bleu de méthylène. Les expériences se sont déroulées en mode batch. L'influence de certains paramètres sur l'adsorption du colorant, à savoir l'effet du temps de contact, l'effet du pH de la solution, la concentration initiale du bleu de méthylène, et l'effet de la dose d'adsorbant, ont été étudiés. Le comportement d'adsorption de ce colorant à l'équilibre a été examiné par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Les données à l'équilibre sont bien décrites par le modèle de Langmuir. L'étude cinétique d'adsorption de ce colorant indique bien que le processus suit le modèle du pseudo second ordre. Le charbon actif utilisé s'avère efficace dans l'élimination des colorants cationiques et pourrait être un matériau alternatif intéressant.

Mots clés : Adsorption, Bleu de méthylène, Charbon actif, Isotherme, Noyaux de dattes.

Abstract

The objective of this study is to determine the adsorbent capacity of an activated carbon prepared from date stones, to eliminate a cationic dye, methylene blue. The experiments were carried out in batch system. The influence of certain parameters on the adsorption of the dye, such as the effect of the contact time, the effect of the pH of the solution, the initial concentration of methylene blue, and the effect of the dose of adsorbent, have been studied. The adsorption behavior of this dye at equilibrium was examined by Langmuir and Freundlich models. Isotherm equilibrium data is well described by the Langmuir model. The kinetic study of adsorption of this dye indicates that the process follows the pseudo second order model. The activated carbon used proves effective in the removal of cationic dyes and could be an interesting alternative material.

Key words: Adsorption, methylene blue, Activated carbon, Isotherm, Date stones.