



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Civil et d'Hydraulique

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences et Technologies
Hydraulique
Hydraulique Urbaine

Réf. : HU12/2018

Présenté et soutenu par :
GHOZLANE FATMA ZOHRA

Le : samedi 23 juin 2018

Elimination du colorant bleu de méthylène sur un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes

Jury :

Mlle. GUERGAZI Saadia	Pr	Université de Biskra	Président
Mme. YUCEF Laila	Pr	Université de Biskra	Examineur
Mme. SEGHAIRI Nora	MCA	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2017 - 2018

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant de nous avoir aidé à terminer ce travail,

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué à l'élaboration de ce modeste travail de master de prêt ou de loin,

La réussite de ce travail n'aurait pas y lieu sans le soutien actif de Mme Seghairi, ma promotrice pour ses conseils, ses avis et ses critiques pertinentes qui m'ont toujours été très précieux pour terminer ce travail.

Je remercie également tous ceux qui ne sont pas cités et qui m'ont toujours soutenu.

Ghozlane Fatma Zohra

Dédicace

A mes très chers parents, pour tout ce qu'ils ont fait, ce qu'ils font toujours, ce que je n'arriverai jamais à l'exprimer par de simples mots, MERCI

A mes frères et beaux-frères ainsi ; à mes sœurs et à mes belles-sœurs,

A Rital, Anas et Nour, Aya, Haidar et Aseel

Merci

Résumé

Le développement des procédés d'adsorption sur charbon actif est un domaine de recherche d'actualité, La préparation des charbons activés possédant des propriétés spécifiques attirent de plus en plus l'attention des chercheurs et la valorisation des sous-produits industriels connaît actuellement un essor remarquable.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. Il s'agit de la préparation de charbons actifs à partir de noyaux de dattes pour l'élimination du colorant bleu de méthylène par adsorption , la décoloration par l'utilisation de cet adsorbant est supérieur à 86% et 76.64% respectivement pour charbon actif et brute. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : masse d'adsorbant, temps de contact et l'effet de pH.

Mots-clés : Adsorption, bleu de méthylène, noyaux de dattes, charbon actif

Abstract:

The development of adsorption processes on activated carbon is a topical area of research. The preparation of activated carbon with specific properties is attracting more and more attention from researchers and the valorization of industrial by-products is currently experiencing remarkable growth.

It's in this context that this work is included. It consists on the preparation of activated carbon from dates kernels for the removal of the methylene blue dye by adsorption, the discoloration by the use of this adsorbent is greater than 86% and 76.64% respectively for activated carbon and raw. Different experimental parameters were analyzed : Mass of adsorbent, contact time and the pH effect.

Key words : Adsorption, methylene blue, activated carbon

ملخص

ان تطوير تقنيات الامتزاز باستعمال الكربون المنشط من أهم مجالات البحث الحالية، ان تحضير الكربون المنشط بمميزات خاصة يجذب اكثر فأكثر اهتمام الباحثين و تثمين المنتجات الصناعية الثانوية يعرف حاليا تطورا ملحوظا. في هذا السياق يندرج عملنا، يتمثل في كيفية تحضير الكربون المنشط عن طريق نوايا التمر لازالة لون - أزرق الميثيلين- عن طريق عملية الامتزاز ، ازالة اللون باستعمال هذا المكون أكبر من 86 و 76.64 بالمئة على التوالي بالنسبة للكربون المنشط و الخام.تم تحليل معايير تجاربية مختلفة: كتلة الممتز، مدة الاتصال و تأثير الpH.

كلمات استدلالية: امتزاز، أزرق الميثيلين، كربون منشط

Sommaire

Introduction générale	01
Références de l'introduction générale	03

PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Les colorants, propriétés et traitements

I.1.Introduction	04
I.2. Classification des colorants	04
I.2.1. Les colorants d'origine synthétique	04
I.2.2. Les colorants par chromophes	07
I.3.Utilisation et application des colorants	08
I.4.Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels.....	08
I.5. Le colorant (Bleu de méthylène).....	09
I.5.1.Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	09
I.5.2.Toxicité du bleu de méthylène	11
I.6. Techniques de traitement des colorants.....	11
I.7. conclusion	14
Références du chapitre I.....	15

Chapitre II : Le procédé d'adsorption et les différents adsorbants

II.1.Introduction	16
II.2.Théorie de l'adsorption.....	16
II.2.1. Définition de l'adsorption.....	16
II.2.2.Types d'adsorption	16
II.2.2.1. L'adsorption physique.....	16
II.2.2.2. L'adsorption chimique.....	17

II.2.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	17
II.2.4. Isothermes d'adsorption.....	18
II.2.4.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	18
II .2.5. Types d'isothermes.....	19
II .2.5.1 Isotherme de Langmuir.....	19
II.2.5.2 Isotherme de Freundlich	19
II.2.6. Les facteurs influençant l'adsorption.....	20
II.2.6.1. La température.....	20
II .2.6.2. La surface spécifique.....	20
II .2.6.3. Le pH.....	20
II .2.6.4. Facteurs caractérisant l'adsorbat	20
II.2.6.5. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	21
II .2.7. Différents types d'adsorbants	21
II .3. Le Charbon Actif (CA).....	21
II .3.1. Production et activation du charbon	22
II .3.2. Les différentes formes du charbon actif	22
II.4. Formation et évolution de la datté.....	22
II .5. Répartition géographique du palmier dattier	23
III.5.1. Dans le monde.....	23
II.5.2 En Algérie.....	23
II.6. Les variétés de dattes.....	24
II.7. Classification des dattes.....	24
II .8. Les processus de préparation de charbon actif.....	24

II .8.1.Fabrication	25
II.8.2. Carbonisation (pyrolyse).....	25
II .8.3.Activation.....	25
II .9. Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique.....	26
II.10. Traitement des eaux usées urbaines par le charbon actif.....	26
II.11.Domaines d'application de l'adsorption.....	27
II.11.1.Traitement d'affinage des eaux potables et des eaux industrielles de hautes pureté...27	
II.11.2.Traitement des eaux résiduaires.....	27
II.11.3.Traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles.....	27
II.12.Conclusion	27
Références du chapitre II.....	29

DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre 1 : Matériels et méthodes

I.1.Introduction	32
I.2.Adsorbat et Adsorbant	32
I.3. Préparation des solutions.....	33
I.3.1. Préparation des solutions mères et filles.....	33
I.3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	33
I.4. Préparation et caractérisation de charbon actif.....	34
I.4.1. Les étapes de préparation le charbon actif	34
a) Traitement des noyaux.....	35
b) Carbonisation des noyaux.....	35
c) L'activation avec l'acide phosphorique	36
I.5. Description des essais d'adsorption.....	37
I.5.1.Les rendements d'élimination du bleu de méthylène	38

I.5.2.Les cinétiques d'adsorption.....	38
I.5.3. Les isothermes d'adsorption	39
I.5.4. L'influence du pH.....	39
I.6. Conclusion	40
Références du chapitre I.....	41

Chapitre II : L'élimination du bleu de méthylène sur deux charbons préparés par des noyaux de dattes

II.1.Introduction	42
II.2.Influence du temps de contact.....	42
II.2.1. Cas de charbon non activé	42
II.2.2. Cas de charbon actif préparé par les noyaux de dattes.....	43
II.3. Détermination de la dose optimale.....	44
II.3.1.Cas du charbon brute	44
II.3.2. Cas de charbon actif.....	45
II.4. Détermination des isothermes d'adsorption.....	46
a) Isothermes de Freundlich	48
b) Isothermes Langmuir	48
II.5. Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif.....	49
II.6.Conclusion	50
Références du chapitre II.....	51

Conclusion générale

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Classification des colorants synthétiques	05
Tableau I.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène	32
Tableau I.2: Principaux groupes chromophores et aux ochromes classés par intensité Croissante	07
Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	10
Tableau I.4.1. Traitements physiques.....	12
Tableau I.4.2. Traitements chimiques.....	13
Tableau I.4.3. Traitements biologiques.....	13
Tableau II.1: Différences entre l'adsorption physique et chimique	17
Tableau II.1 : Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour le charbon brut et actif.....	49
Tableau II.2: Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique.....	26

LISTE DES FIGURES

Première partie bibliographique

Chapitre II. Le procédé d'adsorption et les différents adsorbants

Figure II. 1: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	18
Figure II.2: Représentation des différentes isothermes d'adsorption	19
Figure II.3 : CA en extrudé	22
Figure II.4 : CA en poudre.....	22
Figure II.5: CA en grain.....	22
Figure II.6: Les compositions de dattes	23
Figure II.7: Schéma du processus le plus usuel pour produire le charbon actif d'après	24

Deuxième partie expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes

Figure I.1 : Structures chimiques (a) bleu de méthylène	32
Figure I.2 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié..... (Concentration en colorant 25 mg/l)	33
Figure I.3 La gamme du bleu de méthylène.....	33
Figure I.4 : courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	34
Figure I.5 : spectrophotomètre UV visible	34
Figure I.6 : séchage des noyaux de dattes dans l'étuve.....	35
Figure I.7 : Les étapes de préparation du charbon brute à partir des noyaux de dattes..	36
Figure I.8 : les étapes d'activation le charbon actif.....	36
Figure I.9 : Dispositif expérimental des essais d'adsorption.....	38
Figure I.10 : Les prélèvements effectués au cours du temps.....	38
Figure I.11 : L'influence du pH.....	40

Chapitre II : L'élimination du bleu de méthylène sur adsorbants (charbon actif)

Figure II.1: Evolution de bleu méthylène en fonction du temps.....	42
Figure II.2: Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps....	43
Figure II.3: Evolution de bleu méthylène en fonction du temps	43
Figure II.4: Rendement d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps...	44
Figure II.5: Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction du la dose de charbon brute.....	45
Figure II.6: Rendement d'élimination du bleu de méthylène en fonction du la dose de charbon actif.....	45
Figure II.7: Rendement d'élimination du bleu de méthylène en fonction du la dose de charbon actif et charbon non activé	46
Figure II.8: Isotherme de Freundlich de bleu de méthylène sur charbon brute.....	47
Figure II.9 : Isotherme de Langmuir de bleu de méthylène sur charbon brute.....	47
Figure II.10 : Isotherme de Freundlich de bleu de méthylène sur charbon actif.....	48
Figure II.11: Isotherme de Langmuir de bleu de méthylène sur charbon actif.....	48
Figure II.12 : Concentrations résiduelles du bleu de méthylène en fonction du pH ($C_0 = 25$ mg/l ; dose de charbon actif = 1.5 g).....	50

Introduction générale :

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celles du textile avec celles de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teinture, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents font partis des eaux usées les plus mal traitées et très chargées en colorants acides, basique, sels et des adjuvants. Le rejet des eaux usées chargées en colorants dans les milieux récepteurs sans aucun traitement préalable est devenu un problème capital et un souci majeur compte tenu des effets néfastes qu'il peut engendrer sur l'environnement et la santé publique. Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollué tel que l'adsorption.[1]

L'adsorption est la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif..) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. [2]

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : peau de pomme, les noyaux des dattes, les noyaux d'olives , les noyaux de pêche, les épis de maïs, les grains de café et le marc de café , les déchets de thé, la bagasse , la coquille de noix de coco et les noyaux d'abricot ... avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial. [3]

L'objectif de notre étude à pour but de préparer des charbons actifs à partir de noyaux de dattes afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination du colorant « Bleu de méthylène » sur solutions synthétiques par adsorption sur un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes..

- Le premier chapitre de ce mémoire présente une étude bibliographique sur les colorants, la toxicité des colorants, le bleu de méthylène et ses propriétés et utilisations, méthodes de traitement des colorants.
- Dans le deuxième chapitre de ce travail, nous présenterons tout d'abord les notions et les définitions sur : l'adsorption, classification des phénomènes d'adsorption, charbon actif.
- Le troisième chapitre traite la partie expérimentale, décrira l'ensemble des méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques ainsi que le matériel utilisé dans cette étude.
- Le quatrième chapitre est consacré pour le pouvoir de rétention et la cinétique d'adsorption de colorant cationique (bleu de méthylène) sur les charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes.
- Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

- [1] V.K. Gupt, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. of Envir. Chem. Engin.* 1 (2013) 629-641.
- [3] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos. Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chem. Eng. J.* 189 (2012) 148-159.

I.1.Introduction :

On entend par colorant toute matière colorée qui, mise en contact de manière appropriée avec un support, se fixe sur ce dernier de façon durable en lui communiquant la couleur. L'opération qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas teinture, impression, enduction, peinture ou encore coloration dans la masse. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux, la photographie, la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.) [1].

Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

Ce constat nous a amenés à orienter ce chapitre sur les colorants : leurs (définition, classification, propriétés chimiques et toxicités) sur les méthodes de traitement des rejets de colorants, précisément le **Bleu de méthylène** dont le thème de notre recherche.

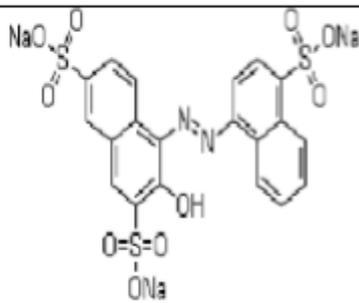
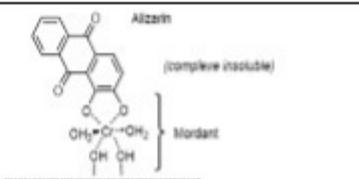
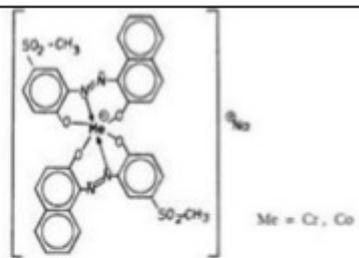
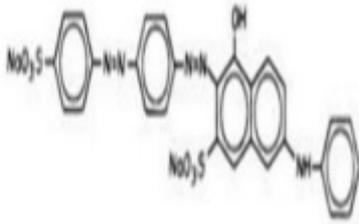
I.2.Classification des colorants :

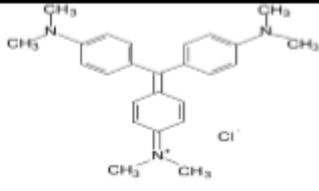
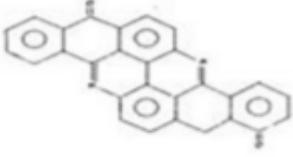
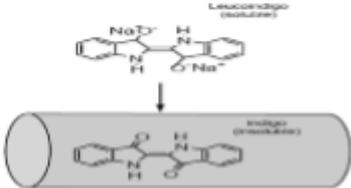
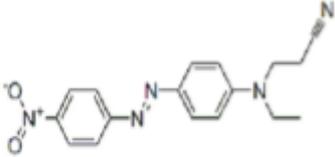
Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Mais nous ne nous intéresserons ici qu'à leur structure chimique.

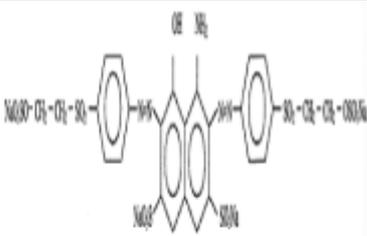
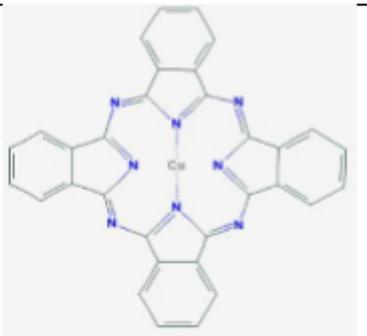
I.2.1. Les colorants d'origine synthétique :

Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes. Au point de vue chimique, on est amené à grouper les produits présentant le même squelette ou les mêmes éléments constitutifs. On retrouve ainsi la classification ancienne par chromophore mais il est à noter que plusieurs colorants possédant le même chromophore s'appliquent de façons très différentes selon qu'ils renferment ou non, par exemple, des groupes solubilisant, des groupements accepteurs de protons ou de longues chaînes alkyles, etc. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le tableau I suivant [2] :

Tableau I.1: Classification des colorants synthétiques [3].

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
acides	- polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	azoïques	
mordant	- laine - soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	
métallifères	- fibres polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)	
Directs	- viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose	

<p>Basiques (cationiques)</p>	<p>Fibres : acryliques, polyamide</p>	<p>Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire</p>	
<p>au Soufre</p>	<p>coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie</p>	<p>structure chimique exacte n'est pas toujours connue</p>	
<p>de Cuve et leurs Leuco-esters</p>	<p>teinture et l'impression de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques</p>	<p>indigoïdes et anthraquinoniques</p>	<p>Colorant de cuve</p>  <p>Colorant leuco-esters</p> 
<p>Dispersés</p>	<p>Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique</p>	<p>- Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible</p>	

Réactifs		Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile	
Pigments	utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd , Cr.	

I.2.2. Les colorants par chromorphes :

La classification par chromophores conduit à distinguer les principales familles suivantes: colorants azoïques, colorants carbonylés (anthraquinoniques, indigoïdes, thioindigoïdes, etc.), colorants au soufre, colorants de di- et triarylcationium et colorants apparentés, colorants divers comprenant les colorants méthyliques, les phtalocyanines, colorants stilbéniques, quinoléiniques, nitrés et nitrosés tableau2.

Tableau I.2: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité Croissante [4]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH2)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH3)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH3)2)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO2 ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [5].

I.3.Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants[6] :

- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.4.Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une

DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation. Les données bibliographiques ont mentionné que : [7;8]

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A
- Le colorant "noir de luxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan. Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

I.5. Le colorant (Bleu de méthylène)

I.5.1. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

C'est un dérivé de phénothiazine, et est un colorant cationique, il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [9 ; 10].

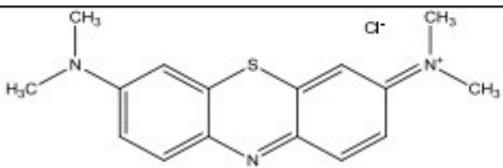
Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$.

Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé [9 ; 11]:

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- il accélère la réduction des méthémoglobines;
- un antiseptique , un antirhumatismal ;
- coloration du coton, bois, soie et papier ;
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses ;
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes ;
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique ;

Le tableau I-3 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [11]

Propriétés		Réf.
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)	-
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium	-
Famille	Colorant basique	-
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$	-
Masse molaire (mg/l)	319,85	Directive 2001/58/CE
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40	Directive 2001/58/CE
Point de fusion (°C)	180	Directive 2001/58/CE
pH	5,9	[23]
pKa	3,8	Directive 2001/58/CE
λ_{max} (nm)	665 ou 662	[18] [23]
Structure		[11]

I.5.2. Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera [12 ; 13]:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

I.6. Techniques de traitement des colorants

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. Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄)) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) tableau 4.

Tableau I.4 : Méthodes de traitement des colorants [14]:**Tableau I.4.1.traitements physiques**

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ floculation	Al un chaux FeCl ₃	Equipement simple Décoloration Relativement rapide Réduction signification de la DCO	Formation de boues Adjonction de produits Chimiques nécessaire Fonctionnement onéreux Coagulants non réutilisables Réduction spécifique de la couleur
Filtration membranes	Osmose inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits chimiques faible Consommation énergétique Réduction de la couleur	Investissement important sélectif Encrassement rapide de membranes pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Charbon actif Silice	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible cout d'utilisation pour certains adsorbants	Investissement et couts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération des adsorbants Onéreuse sélectif Formation de boue

Tableau I.4.2.traitements chimiques

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Oxydation chimique	Ozone chloration	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration	Investissement et couts de fonctionnement très élevés Efficacité limitée pour certains colorants Produits d'oxydation inconnus Cout élevé Formation de sous produits de chloration (trithalométhanescancérigènes)
Réduction chimique	Chlorure d'étain hydrosulphite	Décoloration efficace azoïques	Formation d'amines aromatiques Dégradation incomplète

Tableau I.4.3.Traitements biologiques

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	Approprié aux colorants insolubles Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction Réutilisation du méthane Produit comme source d'énergie sur site	Spécifique à certains colorants Décoloration variable grandes quantités de boue générée Besoins énergétiques importants Produits de dégradation inconnus Beaucoup de produits toxiques non dégradés

I.7.Conclusion :

Les colorants de synthèse sont de plus en plus utilisés dans les industries en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. La diversité structurale des colorants synthétiques est due à la fois à la diversité des groupements chromosphériques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylmethane et phtalocyanine) et à la diversité des technologies d'application (coloration réactive, directe, dispersée ou de cuve). Le secteur des colorants constitue une véritable industrie qui est impliquée dans un grand éventail de domaines : industrie textile, imprimerie, industrie pharmaceutique, cosmétique et agro-alimentaire.

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées. Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes.

- [1] H. Ben Mansour et al./ Revue des Sciences de l'Eau 24(3) (2011) 209-238 211
- [2] Illoul Malia « Dégradation d'un colorant cationique (éthyl violet) par photocatalyse hétérogène (TiO₂) » MEMOIRE DE MASTER 23 Juin 2014
- [3] M. CREPY, "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [4] Guivarch E. Z., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, université de Marne-la-vallée, 2004.
- [5]. Md. Z. Alam, Biotechnology 3(2) (2004) 200-204.
- [6] L. ZIDANI « étude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés », thèse de magister, Université De Batna.
- [7]- Kebiche Ounissa., Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couverte de Ain. DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [8]- Meink F ; Stoof H ; Kohschuter H., Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2ème édition (1977).
- [9]- T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. American Journal of Physiology 19 (1907) 647-670.
- [10]- P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part A 64 (2006) 693–697.
- [11] Melle Fatima Zahra SAIDI « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée », Mémoire de MAGISTER Université De Tlemcen
- [12]- Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 53–60.
- [13]- V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of méthylène Blue. Journal of Quantum Information Science 1 (2011) 69-72.
- [14] D. CHEBLI ; « Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique » thèse de doctorat ; université FERHAT ABBAS ; 2012 ; p6-9.

II.1. Introduction

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination des polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le carbone activé est l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées. Ce matériau est obtenu à partir de différents ressources riches en carbone, comme le bois, la noix de coco, la houille, le lignite ou encore la tourbe. Sa chimie de surface et ses remarquables propriétés d'adsorption lui permet de trouver des applications dans différents domaines tel que la décoloration et la purification des liquides, la récupération des solvants, l'adsorption des polluants ou encore la séparation des gaz [1]. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

II.2 Théorie de l'adsorption

II.2.1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un procédé de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [2, 3].

II.2.2. Types d'adsorption :

II.2.2.1. L'adsorption physique :

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption sur le charbon actif

spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [4, 5].

II.2.2.2. L'adsorption chimique :

S'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifique [6 ; 7].

La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau suivant.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5à10Kcal/mol	20à100Kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfait	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

Tableau II. 1: Différences entre l'adsorption physique et chimique [8].

II.2.3. Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide; celui-ci par les atomes superficiels du solide se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes[9]:

- **Diffusion externe:** elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sien de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- **Diffusion interne:** les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- **Diffusion de surface:** elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

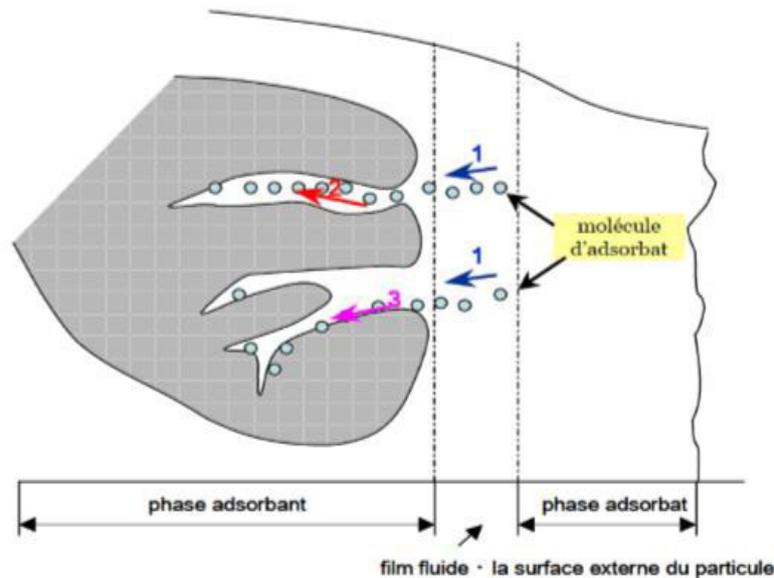


Figure II. 1: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain de CA [10]

II.2.4. Isothermes d'adsorption

II.2.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbant-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes [11]:

- ❖ **Les courbes de type 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 (dite Langmuir)** : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat ;
- ❖ **Les isothermes de type H (haute affinité)** : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté ;
- ❖ **Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [12 ; 13].

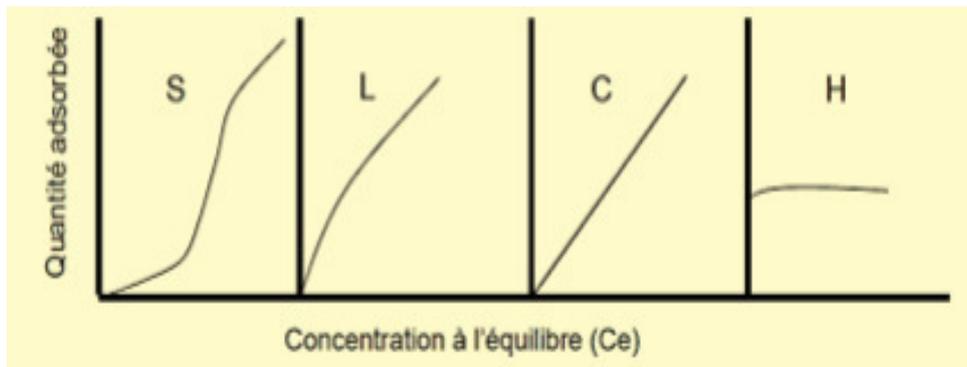


Figure II.2: Représentation des différentes isothermes d'adsorption [13]

II .2.5. Types d'isothermes :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté ($Q_e = f(C_e)$ dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les deux principaux types [14 ; 15 ; 16] :

II .2.5.1 Isotherme de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse. Langmuir postule que la masse du gaz adsorbée par unité de surface tend vers limite, lorsque la pression du gaz devient grande. Dans ces conditions, le solide est recouvert d'une couche monomoléculaire de gaz. A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$Q / Q_m = K.C_e / 1 + K.C_e$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/ Q = 1/ Q_m + 1/ K.Q_m. 1/ C_e$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K.Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

II.2.5.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle non linéaire dont l'équation est donnée par la forme suivante :

$$Q_e = K_F . C_e^{1/n}$$

Avec :

- C_e : Concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l),
- Q_e : Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g),
- K_F : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide,
- $1/n$: Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

II.2.6. Les facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants [16 ; 17]:

II.2.6.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, elle est donc favorisée par les basses températures.

II .2.6.2.La surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

II .2.6.3.Le PH :

Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption.

II .2.6.4.Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction de :

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption sur le charbon actif

- L'énergie de liaison de la substance à adsorber, Sa structure et taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat,
- Sa solubilité : une substance moins soluble, mieux elle est adsorbée,
- Sa concentration.

II.2.6.5. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

II .2.7. Différents types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants : Les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles[18]. Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables. Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques:

- ✓ Porosité interne,
- ✓ Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac,
- ✓ Masse volumique de la particule,
- ✓ Masse volumique réelle,
- ✓ Surface spécifique des pores,
- ✓ Rayon moyen des pores.

II .3. Le Charbon Actif (CA)

Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C) donne la définition suivante pour les charbons actifs : « Les charbon actifs sont des produit carbonées dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne : ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances c'est à dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne : ils sont on conséquence appelée adsorbant ». Ils sont fabriqués à partir d'un grand nombre de matières organiques d'origine (végétal, animale ou minérale), les matières plus employé : bois [19, 20], les noyaux de différents matériaux, résidus de pétrole, huile ou toute matière végétale pouvant se carboniser, Les charbons actifs sont des adsorbants à très efficaces pour adsorber la matière.

II .3.1.Production et activation du charbon

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles.

Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet absorbant [21 ; 22]:

- Le séchage de la matière première: tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc. ...
- La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 0C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.
- L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 0C environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O) à des températures élevées.
- Le produit final possédera 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, essentiels dans le processus d'adsorption).

II .3.2.Les différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit sous forme de fibres, soit en grains, soit en poudre[23].



Figure II. 3 : CA en extrudé



Figure II. 4 : CA en poudre



Figure II.5: CA en grain

II.4.Formation et évolution de la datte :

La datte est une baie ayant une seule graine communément appelée noyau. Elle comporte une enveloppe fine cellulosique, l'épicarpe ou peau, un mésocarpe plus au moins Charnu, de consistance variable, présentant une zone périphérique de couleur plus soutenue et de texture compacte et une zone interne de teinte plus claire et de texture fibreuse, l'endocarpe, réduit à une membrane entourant la graine ou noyau[24].

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption sur le charbon actif

Le péricarpe, le mésocarpe et l'endocarpe sont confondus par les conditionneurs sous l'appellation de chair ou pulpe. Les dattes sont en général de forme allongées, ovoïdes, mais il en existe cependant quelques unes pratiquement sphériques. Leurs dimensions sont très variables, d'un centimètre et demi à sept ou huit centimètres de longueur et d'un poids de deux à sept au huit grammes. Leur couleur va de blanc- jaunâtre au sombre très foncé presque noir, en passant par les ambres, rouges et brun plus ou moins foncée.

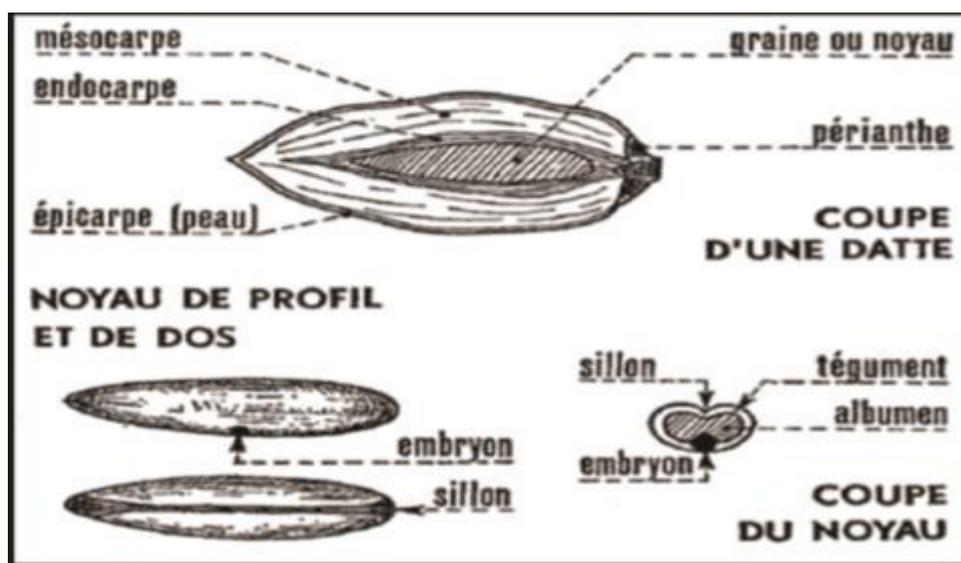


Figure II.6: Les compositions de dattes [25].

II .5.Répartition géographique du palmier dattier :

III.5.1. Dans le monde :

Le palmier dattier fait l'objet d'une plantation intensive en Afrique méditerranéenne et au Moyen-Orient. L'Espagne est l'unique pays européen producteur de dattes principalement dans la célèbre palmeraie d'Elche. Le palmier dattier est également cultivé à plus faible échelle au Mexique, en Argentine et en Australie [26].

II.5.2 En Algérie :

Le premier producteur mondial de dattes est l'Egypte, suivi de l'Iran, et de l'Arabie Saoudite. L'Algérie arrive en 5ème ou 6ème place. En Algérie la phoeniculture couvre une superficie très importante dans le sud du pays, elle s'étend sur l'ensemble des régions du Sud-Est du pays : région de Ziban, OuedRigh, Tolga, Ouargla, Oued-souf et dans le Sud-Ouest : région de Touat, Tidikelt, Gourara et Beni Abbasse [27 ; 28]

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption sur le charbon actif

II.6. Les variétés de dattes :

Les variétés de dattes sont très nombreuses, seulement quelques unes ont une importance commerciale. Elles se différencient par la saveur, la consistance, la forme, la couleur, le poids et les dimensions [29]. En Algérie, la principale variété cultivée est représentées par :

La Deglet-Nour : Variété commerciale par excellence. C'est des dattes demi-molle, considérée comme étant la meilleure variété de dattes du fait de son aspect, son onctuosité et sa saveur. A maturité les dattes sont d'une couleur brune ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présente une texture fine légèrement fibreuse ; [30]

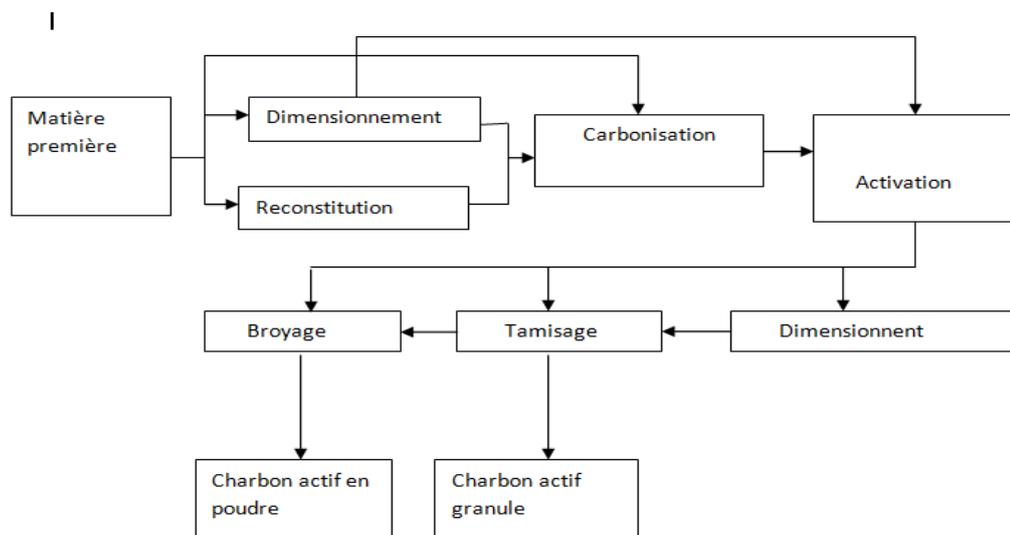
II.7. Classification des dattes :

D'après MATALLAH (1975) et ESPIARD (2002)[31 ; 32], la consistance du mésocarpe de la dattes est variable. Selon cette caractéristique, les dattes sont réparties en trois catégories :

- Dattes molles le mésocarpe est très humidifié avec peu de saccharose (31% d'eau) ;
- Dattes demi-molles : telle que la Deglet-Nour (18% d'eau) ;
- Dattes sèches à consistance dure (12% d'eau) : Deglet Beida et la MechDeglet.

II .8.Les processus de préparation de charbon actif

Bansal et al en 1988 [33]ont présentés d'une manière simplifiée le processus le plus usuel pour la production d'un charbon actif sous forme poudre ou granulé et résumésprésenté dans la figure7:



FigureII. 7: Schéma du processus le plus usuel pour produire le charbon actif d'après [33]

II .8.1.Fabrication

Comme on a dit précédemment le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone. La fabrication de ce produit se décompose en deux étapes : la carbonisation (ou Pyrolyse) et l'activation [34].

II.8.2. Carbonisation (pyrolyse)

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux). Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire (qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation dans le cas d'activation physique) ou microporosité totale (dans le cas d'activation chimique). Si le chauffage a lieu sous atmosphère oxydante, on réalise une Combustion du matériau. Si le chauffage a lieu sous atmosphère inerte, on parle de Pyrolyse [34].

II .8.3.Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse des matériaux. on peut distinguer deux voies d'activation : une activation physique ou le matériau carbonisé est soumis à une atmosphère hautement contrôlée en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau à 1000°C et une autre activation chimique qui met en jeu un agent chimique tel que le chlorure de zinc, acide phosphorique ou sulfurique, KOH,...etc. elle favorise la déshydratation puis une réorganisation structurelle à des températures plus faibles comprises entre 400 et 600 °C en présence de catalyseurs($P_2O_5, ZnCl_2$).[35]

II .9. Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique

Les avantages et les inconvénients de deux types d'activations de préparations de charbon actif a été résumé dans le tableau 2 [25]:

Tableau II.2: Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique

	Avantages	Inconvénients
Activation chimique	<ul style="list-style-type: none"> - Temps d'activation plus courts -Températures de pyrolyse plus basses (400 °C à 800 °C) - Un meilleur contrôle des propriétés texturales -Haut rendement - Grande surface spécifique -Microporosité bien développé -Distributionsde taille des micropores étroites -Réduction de la teneur en matières minérales 	<ul style="list-style-type: none"> - Processus corrosif - Exige d'étape de lavage - Les impuretés inorganiques - Plus cher
Activation physique	<ul style="list-style-type: none"> - Absences des impuretés - Processus non corrosif - Moins cher 	<ul style="list-style-type: none"> -Deux étapes de préparation -Températures d'activation plus élevées de(800 °C-1000 °C) -Mauvais contrôle de la porosité

II.10. Traitement des eaux usées urbaines par le charbon actif

Plusieurs procédés chimiques et biologiques ont été utilisés pour l'enlèvement de composés organiques dans les eaux usées, mais ils ont obtenu un succès limité à cause dela quantité et la variété des polluants chimiques est toujours de plus en plus en raison dudéveloppement industries chimique, pharmaceutique et les activités humains. Ainsi, uneeffort considérable a été réalisé pour développer plus efficace technologies pour leur élimination c'est le charbons actif, en raison de leur grande surface spécifique, structure trèsmicroporeuse et une grande réactivité de leur surface,

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption sur le charbon actif

est considéré comme adsorbants potentiels pour l'élimination des diverses composés organique et espèces inorganiques des eaux usées comme la demande chimique en oxygène DCO [36], les composés phénoliques , les colorant, les métaux .

II.11. Domaines d'application de l'adsorption

Le charbon actif est, historiquement, le premier adsorbant utilisé à grande échelle. En effet le charbon de bois a été employé dans la décoloration et la désodorisation des liquides. Actuellement, les charbons actifs sont préférentiellement employés dans le traitement des eaux polluées, la purification des gaz, et en catalyse. Dans le domaine de traitement des eaux, leurs principaux usages sont illustrés dans ce qui suit: [37 ;38 ;39]

II.11.1. Traitement d'affinage des eaux potables et des eaux industrielles de hautes pureté :

dans cet usage qui représente 20 % du marché mondial, les charbons actifs fixent les composés organiques ayant échappés à la dégradation biologique naturelle de l'eau tel que les micropolluants, les substances déterminant le goût, l'odeur et la couleur ainsi que certains métaux lourds.

II.11.2. Traitement des eaux résiduaires : lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des produits toxiques limitant l'emploi de techniques de traitement biologiques, l'utilisation de charbon actif permet souvent de retenir sélectivement ces produits et retrouver un effluent biodégradable .

II.11.3. Traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles : dans les chaînes de traitement physico-chimique, l'adsorption est appliquée lors du traitement tertiaire des effluents. A ce stade le charbon actif permet de fixer les composés organiques dissous réfractaires au traitement biologique situés en amont et permettent ainsi d'éliminer une grande.

II.12. Conclusion :

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets, ceux de l'industrie textile, chargé en colorants, sont responsables de nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables. Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérant, pour cette raison d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leur destruction, parmi les quelle, les procédés d'adsorption.

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption sur le charbon actif

Il décrit aussi les généralités sur le phénomène d'adsorption qui présente l'avantage de pouvoir être appliqué au traitement des eaux par l'utilisation du charbon actif préparé à partir des noyaux des dattes, Ce dernier a eu sa part dans ce chapitre de sa production jusqu'à son utilisation au traitement des eaux. Le charbon actif préparé à partir des noyaux des dattes pour des raisons économiques, écologique et technique.

- [1] Hanen Guedidi Ben Slama « Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques » THÈSE de doctorat DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE LE 16 Février 2015
- [2] Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques.(1994).
- [3] Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux (2002).
- [4] Tomlin C. D. S. (1997). The pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème édition.
- [5] Laffranque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. (1993) Phytoma, 449, 49-51.
- [6] Huchon R., Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).
- [7] Slassi M.A., Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale, thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel, (2002).
- [8] N. BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université de Skikda, 2007, P 17 ,18
- [9] BENDIAF Houria « Adsorption du Thorium(IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisée par la maghémite » Mémoire de master 15 / 06 /2014 UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID - UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID –TLEMCEN
- [10] C. Manole Creangă (2007), Procédé Ad-Ox D'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, p. 10,11.
- [11] CHERRAYE Ridha « Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant) » MÉMOIRE MASTER ACADEMIQUE
- [12] H. Maiza (200), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 3, 4.
- [13] A. Boivin (2003), Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 36.
- [14] Mme Bouacherine Souheila « Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée » MEMOIRE de Magister 2012-2013
- [15] I. Langmuir, modélisation of adsorption, Phys. Rev., 6, 1361-1403, 1915.
- [16] Kheliel Oussama Mémoire « Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif pour la dénitrification des eaux souterraines » Diplôme de Magister en Hydraulique 01/10/2014
- [17] A. ABID, B. GUIRIDA, Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, Université de Ouargla, 2011, P 7-9

- [18] ALA ABDESSEMED « ETUDE DE L'ELIMINATION DE L'ETHYLE VIOLET PAR ADSORPTION SUR LA KAOLINITE ET LE CHARBON ACTIF ET PAR DES METHODES PHOTOCHIMIQUES EN MILIEU AQUEUX » mémoire de MAGISTER en CHIMIE UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE 16 – 06 – 2009
- [19] M. Guerreiro. César, Preparation and characterization of activated carbon from coffee waste: removal of organic, Dep. Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras, MG, Brasil (2007).
- [20] W. L. Chou, C. T. Wang, K. Y. Huang, Y. C. Chang¹, C. M. Shu, Investigation of indium ions removal from aqueous solutions using spent coffee grounds, International Journal of Physical Sciences Vol. 7, No. 16, p. 2445 – 2454 (2012).
- [21] De Laat J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation., Université de Poitiers , Thèse de doctorat de 3ème cycle, (1988).
- [22] Melle Nouzha BOUZIANE « ELIMINATION DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE PAR VOIE PHOTOCHIMIQUE ET PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE ET LE CHARBON ACTIF EN POUDRE » mémoire MAGISTER EN CHIMIE UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE 30 mai 2007
- [23] SERRAYE Lazhar et SOUIGAT Mohammed Assem « Étude Comparative de la Capacité Adsorbant de Deux types de Charbon Actif à Partir des Fibres de Palmier Dattier » Mémoire de Master Académique UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA : 07/06/2017
- [24] Nader Nciri Année Universitaire : 2005-2006 production des dattes en Tunisie
- [25] Belaid Ouahiba « UTILISATION D'UN CHARBON ACTIF PREPARE A PARTIR DES NOYAUX DE DATTES LOCALES DANS L'EPURATION DES EAUX USEES URBAINES. INFLUENCE DE LA VARIETE DE DATTES. » thèse DE DOCTORAT UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA 29 /01 / 2017
- [26] MATAALLAH M.A.A., (2004) ; Contribution à l'étude de la conservation des dattes variété Deglet-Nour : Isotherme d'adsorption et de désorption, Mémoire d'Ingénieur, INA. El-Harrach, 79 p.
- [27] ACOURENE S., TAMA M., (1997). Caractérisation physico-chimique des principaux cultivars de dattes de la région de Zibans. Recherche agronomique (INRAA), 1, 59- 66.
- [28] BOUGUEDOURA, N., (1991), Connaissance de la morphogenèse du palmier dattier. Etude in situ et in vitro du développement morphogénétiques des appareils végétatifs et reproducteurs, Thèse de doctorat, U.S.T.H.B., Alger, 201 p.
- [29] BUELGUEDJ, M., (1996). Caractéristiques des cultivars de dattiers du Sud-Est du Sahara algérien, datte. Mémoire d'Ingénieur. Département d'agronomie. Batna, 42 p.
- [30] Melle. BENHARZALLAH Houria Melle. BOUHOUREIRA Soumia « EFFET DE TROIS PRODUITS A BASE DE DATTES SUR QUELQUES GERMES DE LA FLORE INTESTINALE » » MEMOIRE De L'obtention Du Diplôme D'ingénieur d'Etat Spécialité : Sciences agronomique 17/06/2014

- [31] : ESPIARD, E., (2002), Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Tech et Doc-Lavoisier, 360 .p
- [32] MAATALAH S., (1970);Contribution a la valorisation de la datte Algérienne. Thèse d'ingénieur en agronomie, institue national d'agronomie, El-Harrach.
- [33] Roop Chand Bansal, Jean-Baptiste Donnet, and Fritz Stoeckli. Active carbon. M. Dekker, 1988
- [34] D. M. Nevskaja, A. Guerrero-Ruiz, Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons, Journal of Colloid and Interface Science vol. 234, p.316–321 (2001).
- [35] Yahiaouinouara étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif 02/07/2012
- [36] Ewa Lorenc-Grabowska, María A Diez, and Grazyna Gryglewicz. Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on pet-base dactivated carbons. Colloid and interface science, 469 :205–212, 2016.
- [37] :A.Ahmadpour et al : Caracterisation of modified activated carbons : Equilibria and dynamics studies. Carbon 33 (1995) 1393- 1398.
- [38] :C.Allègre et al : Treatment and reuse of reactive dyeing effluents .Journal of Membrane Science 269 (2006) 15 - 34.
- [39] :M.Imamoglu et al : Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. Desalination 228 (2008) 108 - 113.

I.1.Introduction

Dans ce chapitre les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés sont illustrés. Nous présenterons les techniques de caractérisation de l'adsorbant susceptible d'être prises en compte lors de l'adsorption des colorants et spécifiquement le bleu de méthylène, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption en étudiant les effets de certains paramètres opératoires sur la cinétique de l'adsorption pour mieux appréhender les interactions sorbat - sorbant. Pour le colorant BM, il sera décrit leurs propriétés physico-chimiques ainsi la méthodologie d'analyse de spectrométrie dans le visible choisie. En fin, il sera détaillé le protocole d'analyse suivi pour les essais d'adsorption des colorants sur les noyaux de dattes.

I.2.Adsorbat et Adsorbant

L'adsorbat étudiés est Le bleu de méthylène (BM) qui est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [2]. Sa structure chimique, son spectre visible et ses caractéristiques sont représentées sur les figures (I.1 et I.2) et dans le Tableau (I.1).

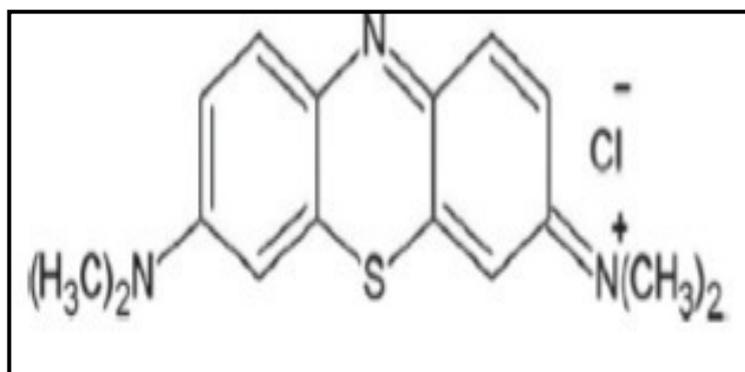


Figure I.1 : Structures chimiques (a) bleu de méthylène [3]

Tableau I.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène [2]

Nom usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse moléculaire	319.86 g/mol
Solubilité dans l'eau	Elevée
λ_{\max} (nm)	664
pKa	3.8

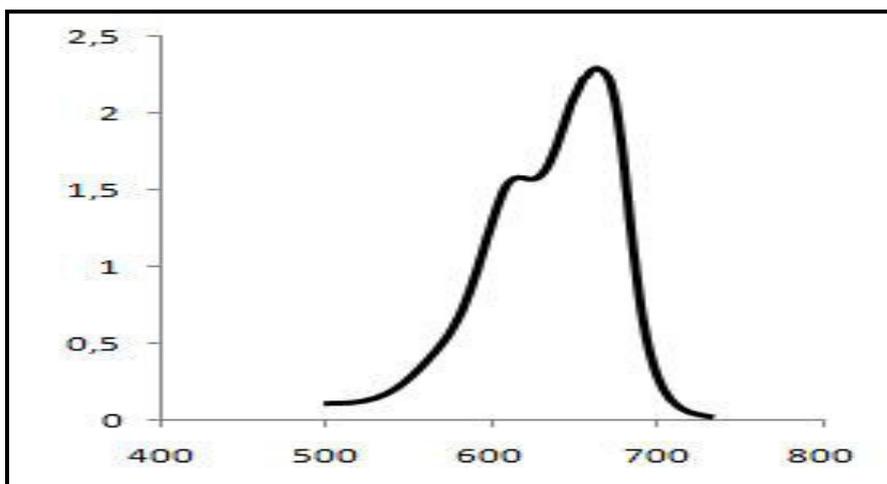


Figure I.2 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié
(Concentration en colorant 25 mg/l)

I.3. Préparation des solutions

I.3.1. Préparation des solutions mères et filles

Les solutions mères de BM à 100 mg/l ont été préparées par dissolution de son sel dans de l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées qui vont de 1 à 40 mg/l pour les essais d'adsorption.

I.3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Des courbes d'étalonnages du colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles dans les essais d'adsorption du colorant sur les noyaux de dattes. Les courbes d'étalonnages (absorbance = f (concentrations en bleu de méthylène)). L'étalonnage est répété avant chaque série d'essai, nous présentons sur la figure I.3. un exemple d'étalonnage pour le colorant bleu de méthylène testé.



Figure I.3 : La gamme du bleu de méthylène

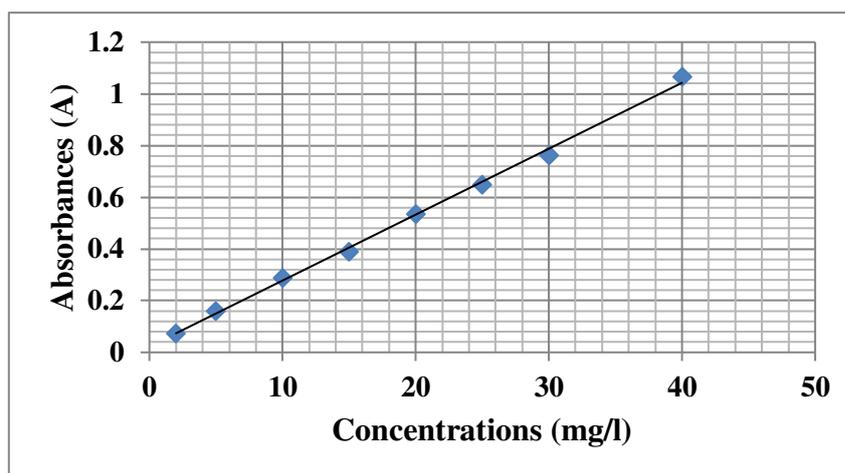


Figure I.4 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible type (JENWAY 6305) à $\lambda=660$ nm.



Figure I.5 : Spectrophotomètre UV- visible

I.4. Préparation et caractérisation de charbon actif

Dans le but de valoriser les matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes provenant d'une région du sud-ouest Algérien(Biskra) qui est une oasis connue par ses dattes de très bonne qualité.

I.4.1. Les étapes de préparation le charbon actif

Le traitement des noyaux de dattes (variété Daglet Nour) comporte les opérations suivantes :

- a) **Traitement des noyaux** : Le traitement des noyaux comporte les opérations suivantes (figures I.6 et I.7) :
- **Lavage** : les noyaux sont laissés bouillir dans l'eau distillée pendant 20 minutes. Cette opération est répétée cinq (05) fois.
 - **Séchage** : les noyaux sont séchés à l'étuve à une température de 120 °C pendant 15 heures [108].
 - **Broyage** : les noyaux sont broyés avec un mortier afin de faciliter l'emploi du broyeur KARL KOLB avec un tamis de 1 mm de diamètre.
 - **Conservation** : les noyaux broyés sont conservés dans des bocaux en verre fermés hermétiquement.
- b) **Carbonisation des noyaux** : les noyaux de dattes broyées sont carbonisés dans un four où la température est augmentée graduellement de 350 à 450 °C. Le temps de carbonisation dépend éventuellement de la quantité de matière employée et est de l'ordre de 90 secondes par gramme de noix sèches.



Figure I.6 : Séchage des noyaux de dattes dans l'étuve

Les noyaux ont été broyés et tamisés pour obtenir une poudre, puis lavés plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés puis séchés dans l'étuve.

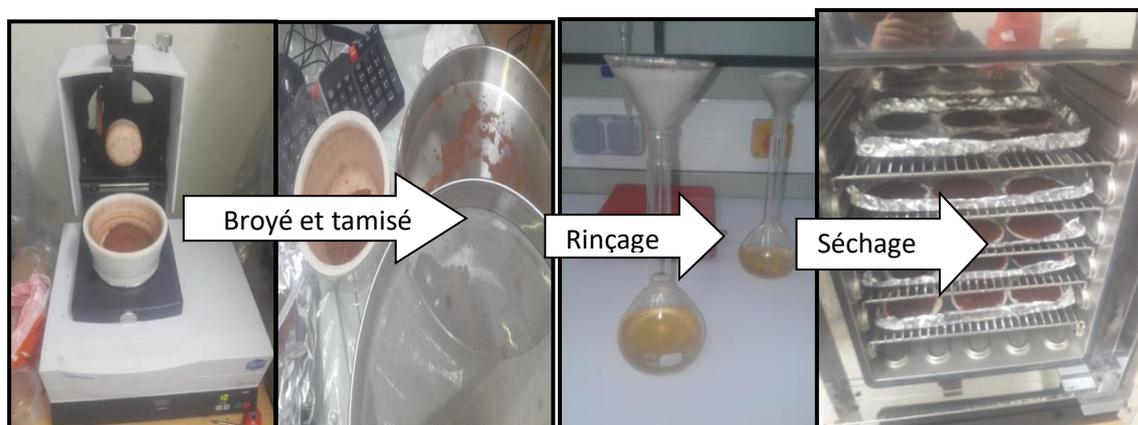


Figure I.7 : Les étapes de préparation du charbon brute à partir des noyaux de dattes

c) L'activation avec l'acide phosphorique :

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons. Pour cela, 10 g de chaque échantillon brute ont été mélangés avec 20 g de la solution de H_3PO_4 (40% en poids) et maintenus sous agitation pendant 10 h. les mélanges sont mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C. les produits ont été mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/ min et maintenu à température 450 °C pendant une heure. Les produits obtenus sont lavés avec l'eau distillé plusieurs fois jusqu'à le Ph du surnageant devient = 6.5 les produits sont ensuite séché à 110 °C pendant 24 h (figure I.8).

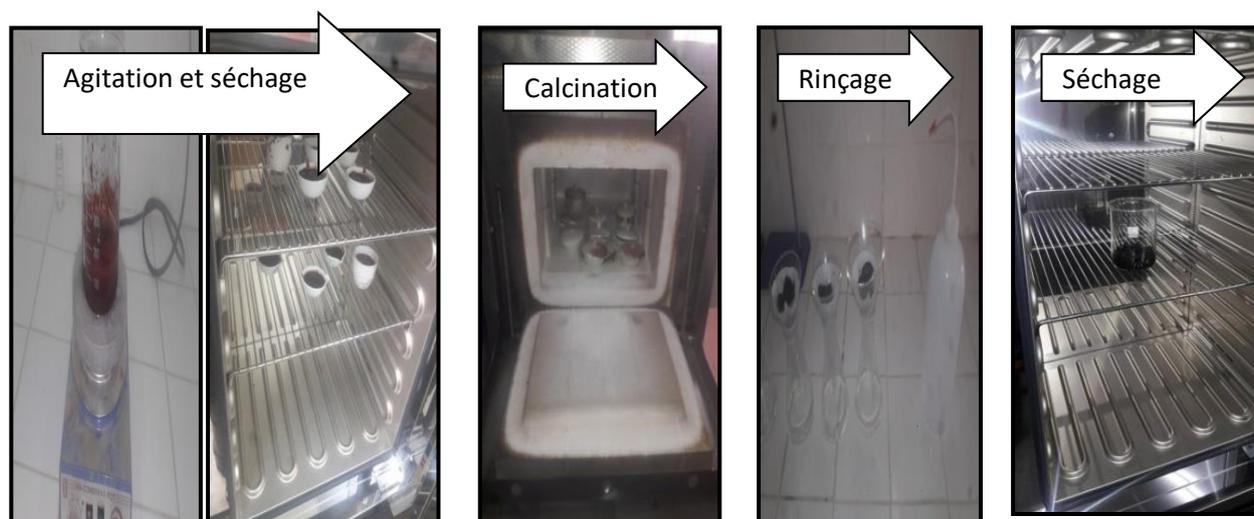
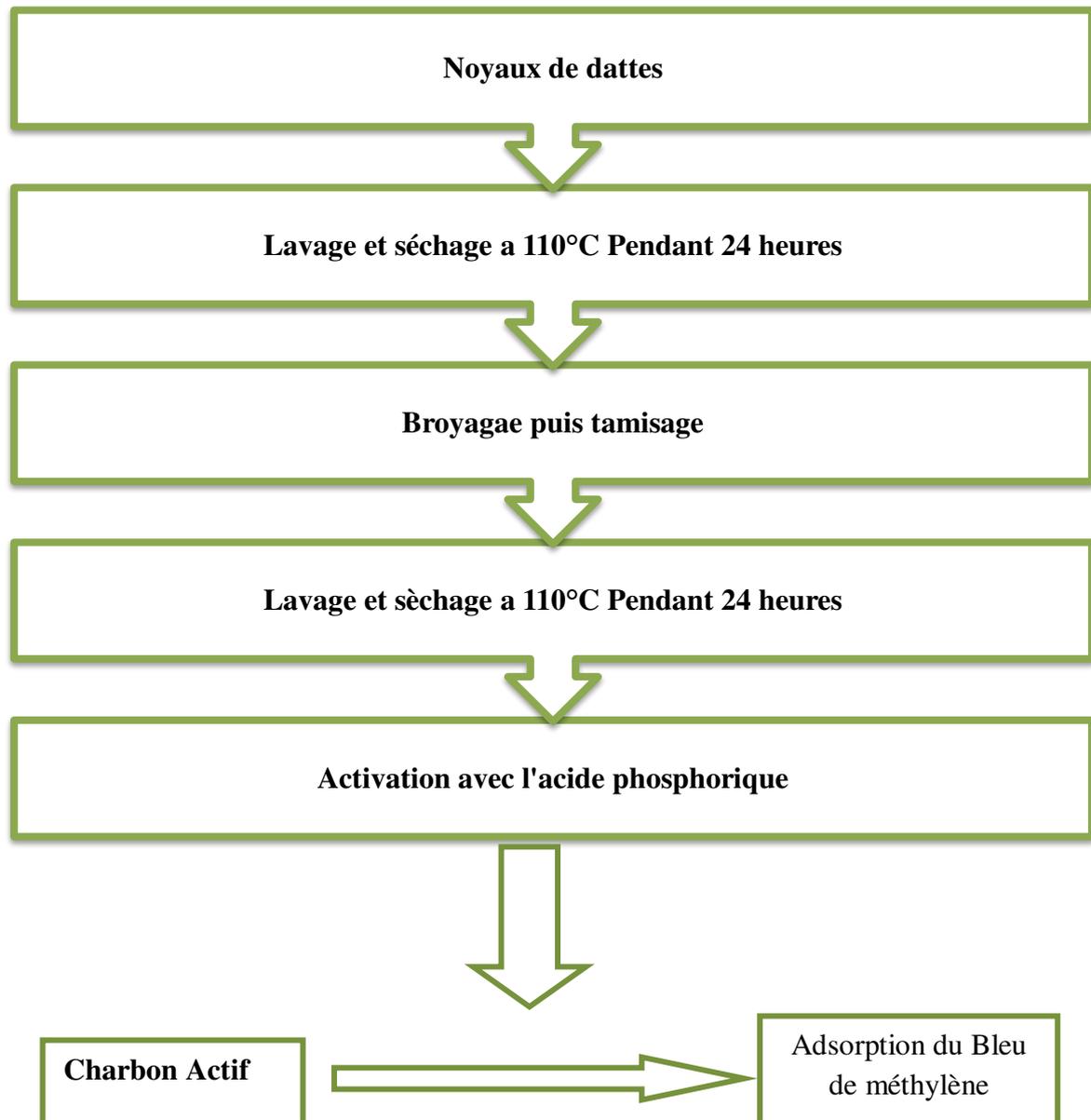


Figure I.8 : Les étapes d'activation le charbon actif

Le matériel utilisé durant cette phase expérimentale (préparation du charbon actif à partir des noyaux des dattes (variété Daglet Nour)) sont les suivants : Etuve ; broyeur ; tamis ; balance ; creusets ; agitateur magnétique ; béchers, four programmable (four à moufle). Le schéma suivant récapitule toutes les étapes suivies dans la préparation du charbon actif à partir des noyaux de dattes.



I.5. Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique. L'adsorption est effectuée par mise en contact de la solution aqueuse de colorant (bleu de méthylène) avec des quantités croissantes de charbon actif dans des béchers d'un litre. Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est supérieur ou égal à 2 heures (figure I.9). L'optimisation de l'adsorption a nécessité l'étude de

l'influence de différents paramètres comme : la masse de du charbon brute et actif préparé par les noyaux de dattes, pH (3 à 11) et le temps de contact.



Figure I.9 : Dispositif expérimental des essais d'adsorption

I.5.1. Les rendements d'élimination du bleu de méthylène

L'évolution du rendement d'élimination du bleu de méthylène à l'équilibre est suivie par le paramètre :

$$R\% = \frac{C_0 - C_r}{C_0} * 100$$

C_0 : Concentration initiale du composé organique testé (mg/l).

C_r : Concentration résiduelle du composé organique testé à l'équilibre (mg/l).

I.5.2. Les cinétiques d'adsorption

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant un même protocole expérimental. Dans un bécher disposé sur un agitateur magnétique, on introduit un litre d'eau distillée contenant le bleu de méthylène à étudier, à une concentration égale à 25mg/l puis on ajoute une dose de l'adsorbant (charbon brute) 500 mg. En prélevant des échantillons toutes les 10 à 15 minutes (figure I.10).



Figure I.10 : Les prélèvements effectués au cours du temps

I.5.3. Les isothermes d'adsorption

Tracer une isotherme d'adsorption d'un liquide sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre à une température donnée. Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mises à jour. L'exploitation des isothermes d'adsorption sont décrites par les lois de Freundlich et de Langmuir.

- Isotherme de Freundlich :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n$$

Avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide

- Isotherme de Langmuir :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Avec :

q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

I.5.4. L'influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 3, 5, 7,9 et 11. Les expériences ont été réalisées en ajoutant la dose optimale d'adsorbant obtenue lors des essais de charbon actif à 250 ml de la solution du bleu de méthylène . Le pH du système (eau colorée – charbon actif) a été ajusté auxvaleurs désirées par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH pour basifier (figure I.10).



Figure I.11 : Influence du pH

I.6. Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de passer en revue les principales méthodes analytiques adoptées au cours de notre travail. Les caractéristiques du colorant testé (bleu de méthyle). De même, nous avons présenté les principales étapes de la préparation du charbon actif à partir des noyaux de dattes. Les diverses méthodes de dosage des colorants apparaissent également dans ce chapitre. Les différentes étapes des essais d'adsorption sont enfin présentées.

[2] Mlle: BenamraouiFaouzia ; Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse MAGISTER, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 UFAS (ALGERIE), 2014 p 7 ,20.

[3] Sarah MOUMENINE ; Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. Thèse ingénieur d'état, université Abou BekrBelkaid –Tlemcen (2011) p 2, 3, 5, 6.

[4] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.

II.1.Introduction :

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption d'un colorant bleu de méthylène BM sur les noyaux de dattes, qui est un adsorbant naturel et largement disponible au sud algérien comme déchets naturel du cycle du palmier dattier. Cet adsorbant a été utilisé à l'état brut sans traitement préalable et à l'état actif; la préparation de l'échantillon et la procédure d'adsorption ont été déjà décrites précédemment. Afin d'optimiser le pouvoir adsorbant de ce matériau, différentes influences ont été étudiées : masse d'adsorbant, temps de contact et l'effet de pH.

II.2.Influence du temps de contact

De la mise en contact d'une suspension du charbon avec le colorant, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Cette étude à été menée sur une série d'échantillons préparés selon le protocole suivant : 500 mg de matériau (l'adsorbant) sont dispersés dans 1000 ml de solution colorée de concentration de bleu de méthylène égale à 25 mg/L, les échantillons sont mis sous agitation à différents temps de contact. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de déterminer le temps d'équilibre de la réaction d'adsorption.

II.2.1. Cas de charbon non activé :

Les figures (II.1et II.2), montrent que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. Cette étude a montré que 80 min d'agitation est suffisante pour atteindre l'équilibre pour le charbon brut. Le maximum d'adsorption est atteint avec un pourcentage de l'ordre de 35.92%.

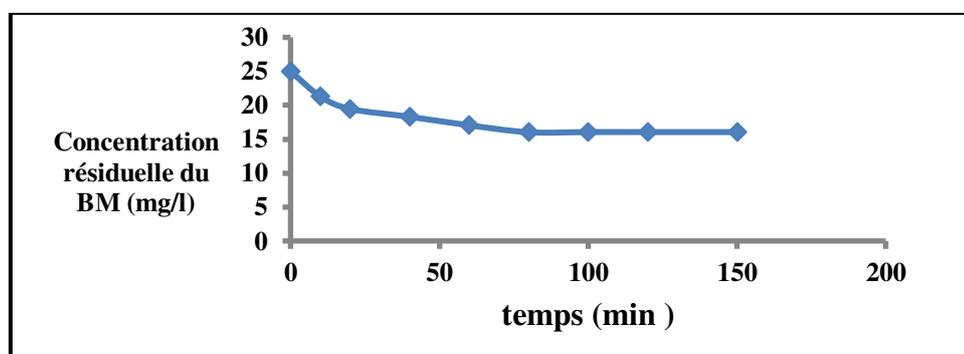


Figure II.1: Evolution de bleu méthylène en fonction du temps

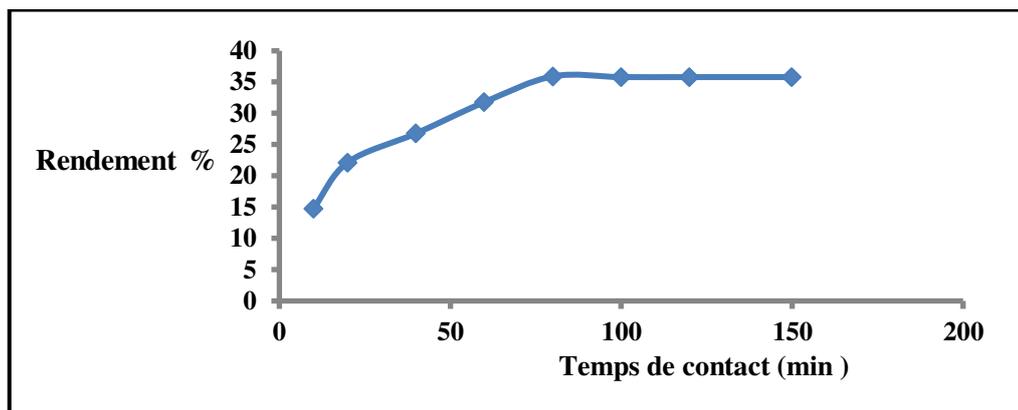


Figure II.2: Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps

Nous pouvons constater que : Les courbes sont constituées de deux parties :

- 1^{ère} partie : Il y a une augmentation rapide du rendement d'élimination du bleu de méthylène durant 80 minutes. Cela signifie qu'il y a une fixation de ce composé organique à la surface de l'adsorbant et correspondant au transfert de masse externe qui est rapide.
- 2^{ème} partie : On observe qu'il y a une augmentation lente du rendement d'élimination du bleu de méthylène jusqu'au temps d'équilibre qui est d'une 80 minutes. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

II.2.2. Cas de charbon actif préparé par les noyaux de dattes

Selon les figures (II.3 et II.4), nous pouvons constater que : Les courbes sont constituées de deux parties :

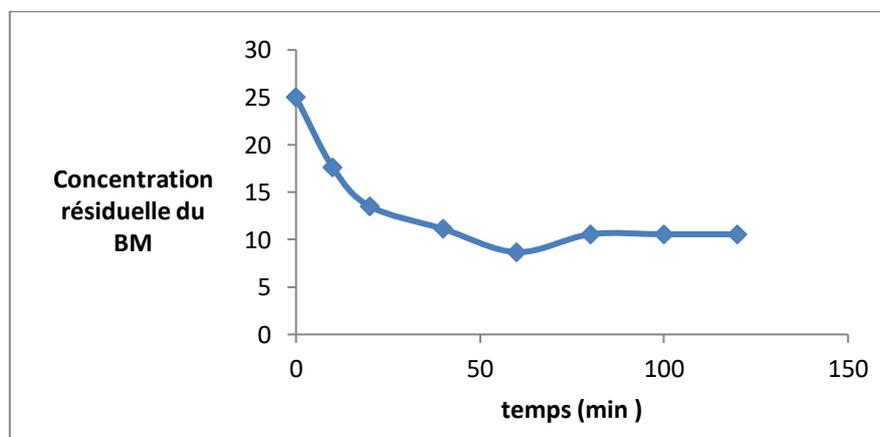


Figure II.3: Evolution de bleu méthylène en fonction du temps

➤ 1^{ère} partie : Il y a une augmentation rapide du rendement d'élimination du bleu de méthylène durant 60 minutes. Cela signifie qu'il y a une fixation de ce composé organique à la surface de l'adsorbant et correspondant au transfert de masse externe qui est rapide.

➤ 2^{ème} partie : On observe qu'il y a une augmentation lente du rendement d'élimination du bleu de méthylène jusqu'au temps d'équilibre qui est d'une heure. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

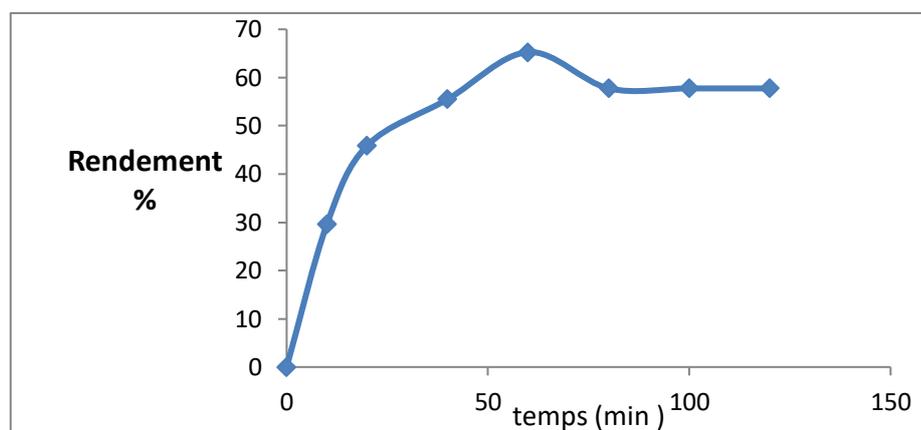


Figure II.4: Rendement d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps

II.3. Détermination de la dose optimale

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons entamé cette étape sur le colorant BM sur les noyaux de dattes.

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant une série d'expérience à été menée pour diverses masses du charbon ; chaque masse est mise en contact avec 1L de solution du BM (25 mg/L) sous agitation constante durant le temps d'équilibre pour chaque type de charbon.

II.3.1. Cas du charbon brute

La figure II.5, qui montre les résultats obtenus pour chaque prélèvement et la variation du rendement d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de charbon brute, nous remarquons que la quantité du BM adsorbée croît avec la masse du charbon jusqu'au maximum qui correspond à la dose optimale. L'équilibre d'adsorption est atteint 76.64 % à partir de 2 g d'adsorbant. Une quantité optimale de 2g pour le charbon brute sera nécessaire pour fixer le maximum de Bleu de Méthylène.

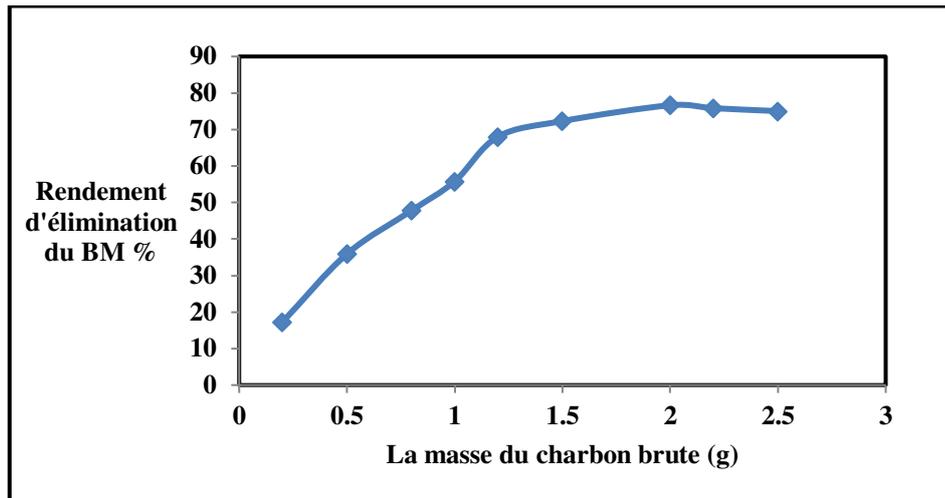


Figure II.5: Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la dose du charbon brute

II.3.2. Cas de charbon actif:

Sur la (figure II.6), le rendement d'élimination du bleu de méthylène augmente en augmentant la dose du charbon actif, jusqu'à un maximum de 86% qui correspond à une dose de 1.5 g.

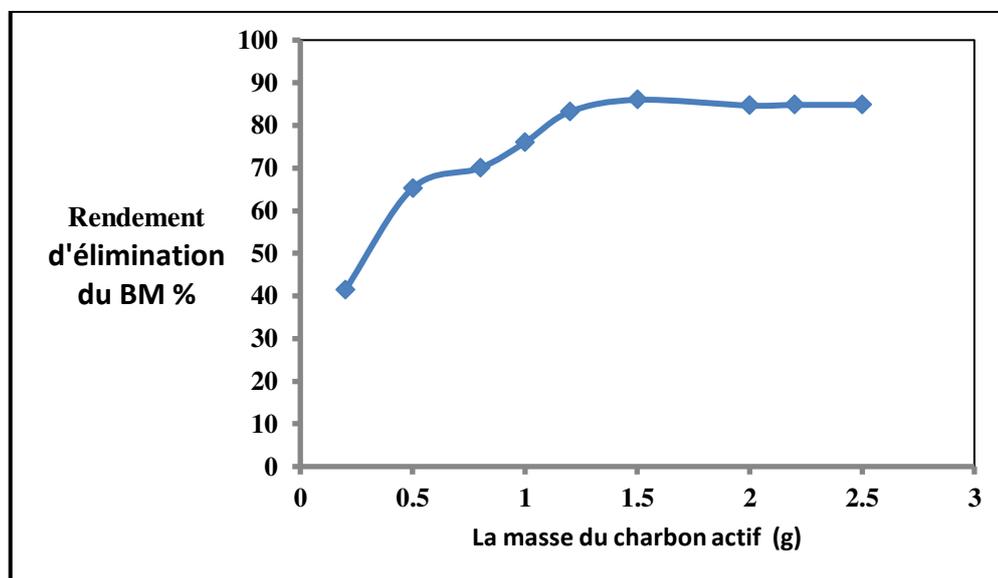


Figure II.6: Rendement d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la dose de charbon actif

Les rendements d'élimination du bleu de méthylène sur charbon actif préparé par les noyaux de dattes en poudre sont en général nettement supérieurs à ceux obtenus avec le charbon non activé (figure II.7). L'augmentation du taux de réduction du colorant avec l'augmentation de la masse d'adsorbant est due à la disponibilité d'une grande surface active en sites. Cette déduction est rapportée par différents auteurs [1;2].

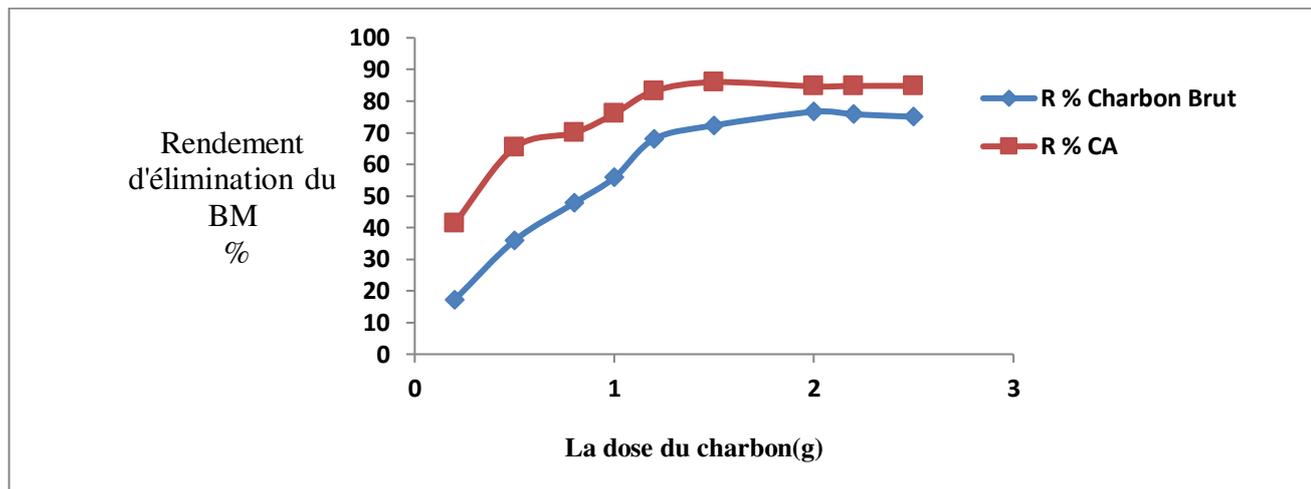


Figure II.7: Rendement d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la dose de charbon actif et charbon non activé

II.4. Détermination des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'adsorption du colorant BM, deux modèles les plus fréquemment utilisés sont essayés à savoir les modèles de Langmuir et de Freundlich. L'ensemble de leurs équations ainsi que leurs linéarisations sont dictées dans la partie bibliographique. Les figures (II.8,II.9, II.10 et II.11), mentionnent l'ensemble des résultats de l'essai de saturation de différentes masses d'adsorbant (0.2 à 2,5 g) par le colorants BM à 25 mg/l; le temps de contact du matériau/ solution Colorant étant de 80min et 60 min respectivement pour le charbon brute et actif. La capacité d'adsorption maximale ou bien l'isotherme à saturation obtenue, est d'environ 32,258 mg/g et 111,11.mg/g respectivement pour le charbon brut et actif. L'extrapolation des mesures expérimentales à saturation aux modèles linéarités de Langmuir et Freundlich montrent la possibilité d'appliquer ces deux modèles aux essais réalisées dans cette étude.

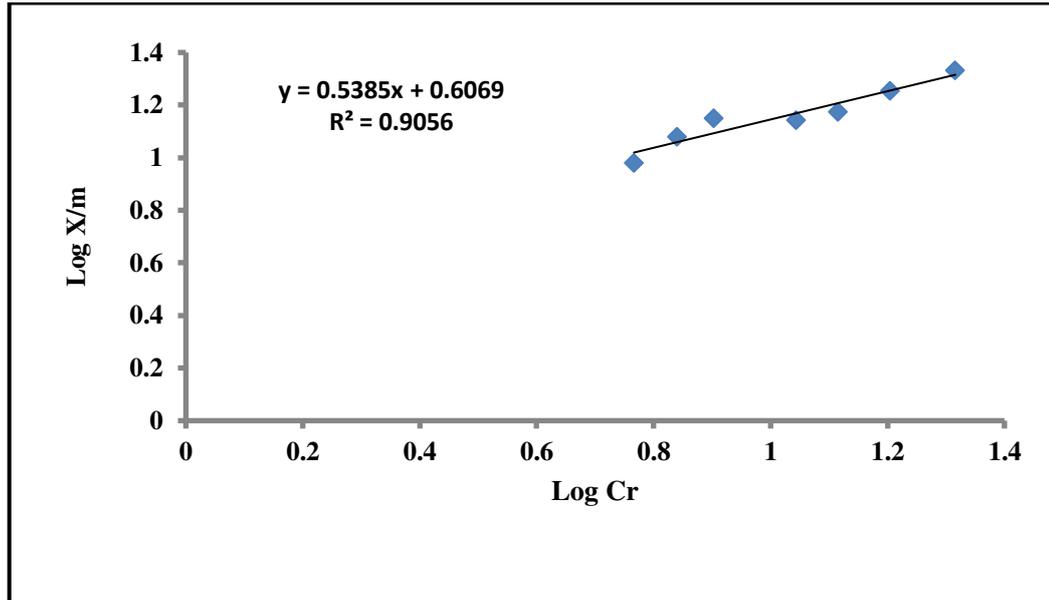


Figure II.8 : Isotherme de Freundlich de bleu de méthylène sur charbon brute

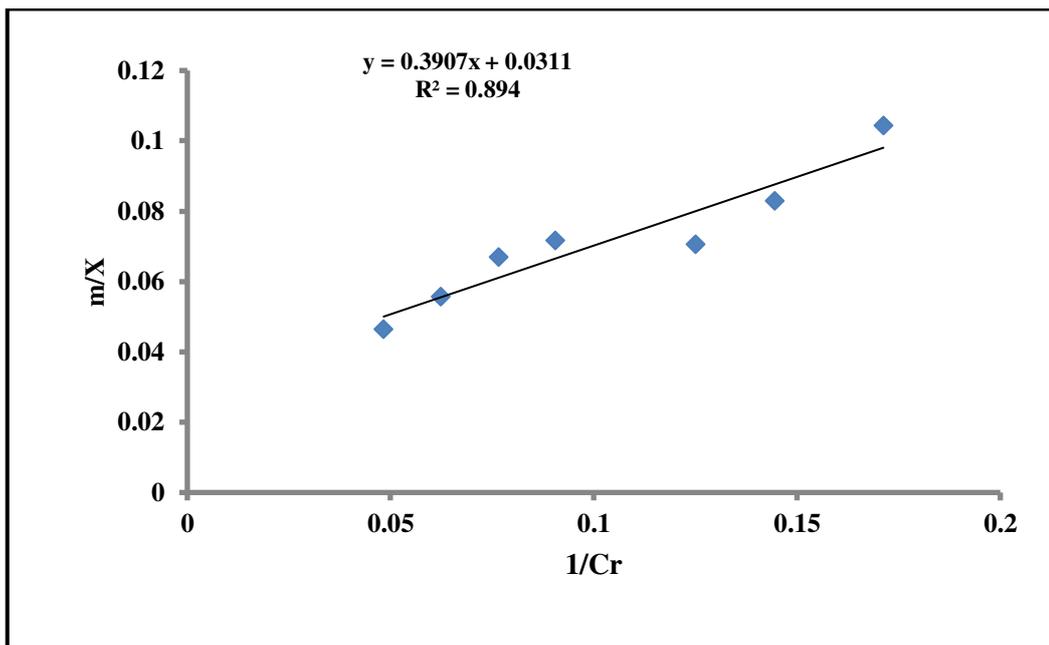


Figure II.9 : Isotherme de Langmuir de bleu de méthylène sur charbon brute

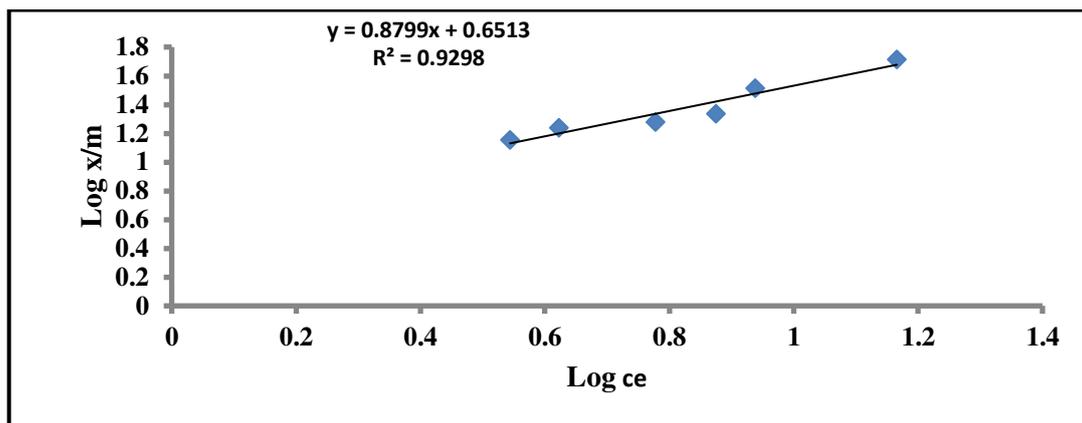


Figure II.10: Isotherme de Freundlich de bleu de méthylène sur charbon actif

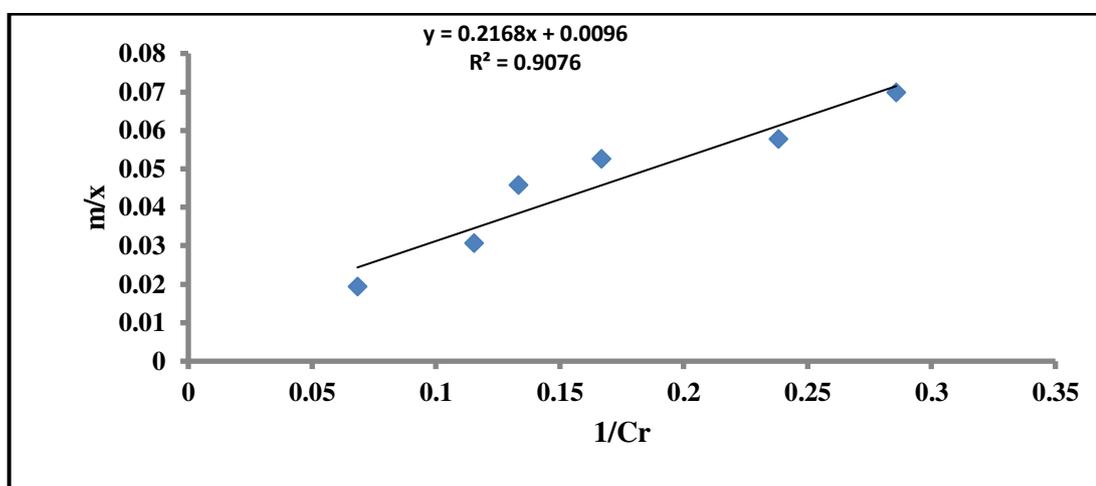


Figure II.11 : Isotherme de Langmuir de bleu de méthylène sur charbon actif

Les résultats regroupés dans le tableau (II.1) et présentés sur les figures (II.8, II.9, II.10 et II.11) montrent que ces isothermes obéissent à la loi de Freundlich et de Langmuir. Les courbes tracées présentent une bonne linéarité dans le cas de l'adsorption sur le charbon brute et actif. Par ailleurs, nous rappelons que les équations servant au tracé des isothermes sont les suivantes :

a) Isothermes de Freundlich :

- L'équation de Freundlich pour le charbon brute

$$Y = 0.538.X + 0.606 \quad ; r^2 = 0.905$$

- L'équation de Freundlich pour le charbon actif

$$Y = 0.879.X + 0.651 \quad ; r^2 = 0.929$$

b) Isothermes Langmuir :

- L'équation de Langmuir pour le charbon brute

Chapitre II : L'élimination du bleu de méthylène sur deux adsorbants préparés à partir des noyaux de dattes

$$Y = 0.390.X + 0.031 \quad ; \quad r^2 = 0.894$$

• L'équation de Langmuir pour le charbon actif

$$Y = 0.216.X + 0.009 \quad ; \quad r^2 = 0.907$$

A partir de ces équations mentionnées sur les courbes, nous pouvons déduire les paramètres relatifs à la loi de Freundlich (n, k) et à la loi de Langmuir ((b, q_m). Les constantes de ces deux lois sont présentées sur le tableau II.1.

Tableau II.1 : Les constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour le charbon brute et actif

Adsorbants	Freundlich			Langmuir		
	n	K _f	Coefficient de corrélation	Q _m (mg/g)	K _l	Coefficient de corrélation
charbon brute	1,858736	4,036454	0,905	32,25806	0,07948 7	0,894
charbon actif	1,137656	4,477133	0,929	111,1111	0,041667	0.907

II.5. Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. L'influence du pH sur l'adsorption de colorants sur de variétés de matériaux a été considérée par différents auteurs [3 ; 4 ; 5]. Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du BM sur les différents types de charbons, nous avons menés une série d'échantillons du Bleu de Méthylène (25 mg/L) à différent pH compris entre 3 à 11 sous agitation constante pendant 60 min pour le charbon actif et 80 min pour le charbon brut.

Dans le cas de matériaux cellulosique, il est rapporté que les colorants anioniques (cas RC) montrent une sorption élevée en dessous de pH 4, alors que les colorants cationiques (cas BM) montrent un maximum d'adsorption à pH 3-4 [4]. Ce résultat est observé aussi dans cette étude à concentration initiale de 25mg/l en colorant BM. A la lumière de ces résultats (figure

II.12)., tous les essais de décoloration le charbon actif ont été effectués à pH acide de la solution colorée (entre 3 à 5)

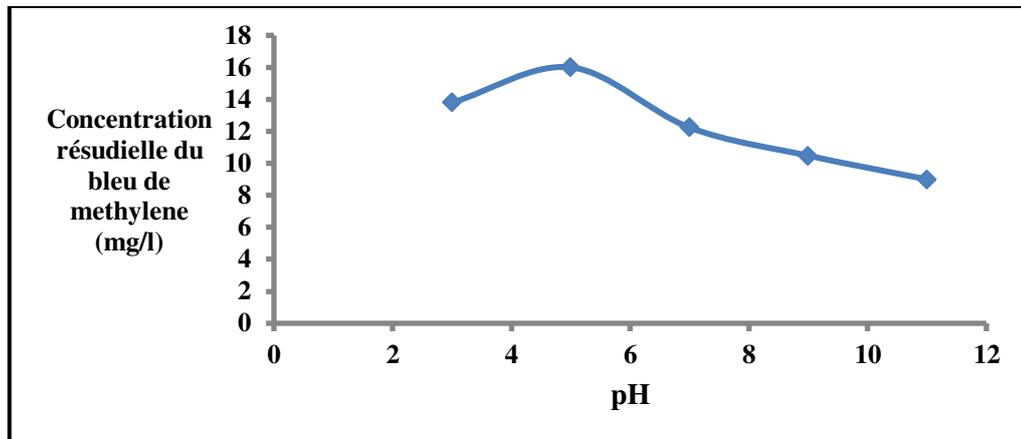


Figure II.12 : Concentrations résiduelles du bleu de méthylène en fonction du pH
($C_0 = 25$ mg/l ; dose de charbon actif = 1.5 g)

II.6. Conclusion

L'étude des mécanismes de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif préparé par les noyaux de dattes a fait l'objet de ce chapitre. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur l'adsorbant. Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption pour le BM, ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires. Les résultats des essais d'adsorption, ont montré que dans des conditions appropriées le taux de réduction est supérieur à 86% et 76.64% respectivement pour charbon actif et brute. L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption a montré que le processus d'adsorption suit deux étapes différentes. Le BM a une capacité d'adsorption ultime au-delà d'un pH 5. La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec les modèles de Langmuir et de Freundlich pour chacun des charbons étudiés.

- [1] **MANE VS., MALL ID., SHRIVASTAVA VC.,** (2007). Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes Pigments* ,73:269.
- [2] **HUI DENG .,JIANJIANG LU., GUOXUE LI., GENLIN ZHANG., XUGEN WANG.,** (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172, p326– 334.
- [3]**NAMASIVAYAM C., KUMAR M D., BEGUM R A.,** (2001). Waste' coir pith' a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters, *Biomater. Bioenerg.*, 21, p477–483.
- [4]**ANNADURAI G., R-S JUANG., D-J LEE.,** (2002).Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater. B* 92, p263–274.
- [5]**BATZIAS F A., SIDIRAS D K.,** (2004).Dye adsorption by calcium-chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *J. Hazard Mater. B*114, p167–174.

Conclusion générale :

Les colorants, plus particulièrement industriels (textiles), sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter les espèces animales et végétales y compris l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des voies de traitement biologique ou physico-chimique. Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général.

Des noyaux de dattes issues de différentes variétés de dattes locales ont été valorisés en charbons actifs. Les noyaux de la région de Biskra ont été utilisés comme précurseur pour préparer des charbons actifs. L'activation a été réalisée chimiquement à l'aide d'acide phosphorique H_3PO_4 concentré (85 %).

L'objectif de cette étude était d'étudier les possibilités d'utiliser les propriétés spécifiques d'adsorption de charbon actif préparés à partir des noyaux de dattes variété (Deglet noir) vis-à-vis du colorant (bleu de méthylène).

Dans la présente étude, nous avons étudié :

- La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique et aux isothermes d'adsorption ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur l'adsorbant. L'étude de l'influence de la concentration initiale du bleu de méthylène ($C_0 = 25 \text{ mg/l}$) sur la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit deux étapes différentes.

1^{ère} partie : Il y a une augmentation rapide du rendement d'élimination du bleu de méthylène durant 60 minutes dans le cas de charbon actif et une augmentation rapide durant 80 minutes dans le cas de charbon brut.

2^{ème} partie : On observe qu'il y a une augmentation lente du rendement d'élimination du bleu de méthylène jusqu'au temps d'équilibre qui est d'une heure dans le cas de charbon actif et une augmentation lente jusqu'au temps d'équilibre qui est d'une 80 minutes dans le cas de charbon non activé.

- L'équilibre d'adsorption est atteint 76.64 % à partir de 2 g d'adsorbant. Une quantité optimale de 2g pour le charbon brute sera nécessaire pour fixer le maximum de Bleu de Méthylène.

- Les rendements d'élimination du bleu de méthylène augmentent en augmentant la dose du charbon actif, jusqu'à un maximum de 86% qui correspond à une dose de 1.5 g.
- Le BM a une capacité d'adsorption ultime au-delà d'un pH 5.
- La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec les modèles de Langmuir et de Freundlich pour chacun des charbons étudiés.