



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

N°d'enregistrement

Université de Ghardaïa

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de génie des procédés

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme

Master

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

Etude Expérimentale de l'élimination d'un polluant issu de l'industrie. Application d'une approche statistique

Présenté Par :

Amira HAMIDA

Faffa ABCIR

Soutenue publiquement le 04 /06/2024

Devant le jury composé de :

Hadj Daoud BOURAS

MCA

Université de Ghardaïa

Président

Mounir DAOUD

MCA

Université de Ghardaïa

Encadrant

Naima HELLALI

MCB

Université de Ghardaïa

Examinatrice

Mohammed AOUF

MAB

Université de Ghardaïa

Examineur

Année universitaire 2023/2024

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination du colorant Rouge Congo RC par un charbon actif issu des rachis de palmier dattier CAP. Un plan d'expérience à l'aide de la méthode de Box Behnken Design (BBD) a été élaboré afin de déterminer les conditions optimales de ce processus. Trois variables ont été sélectionnées afin de déterminer ces conditions, à savoir la masse de l'adsorbant (X_1), la concentration initiale du RC (X_2) et le pH de la solution (X_3). La caractérisation du CAP a montré que le $pH_{PZC}=10,1$. La cinétique d'adsorption du RC a été étudiée en appliquant les modèles du pseudo premier ordre (PPO) et du pseudo second ordre (PSO). Le modèle du pseudo second ordre a bien décrit la cinétique d'adsorption ($R^2=0,99$). L'isotherme d'adsorption du RC a été analysée par l'application de modèles de Langmuir et de Freundlich. Les résultats correspondent bien au modèle de Langmuir ($R^2>0,99$). La capacité maximale d'adsorption atteinte est $Q_m = 135,1$ mg/g pour l'adsorption du Rouge Congo par le matériau étudié. Le phénomène d'adsorption étudié est exothermique.

Mots clés : Charbon actif, Box Behnken Design, Adsorption, Rouge Congo, Isotherme d'adsorption.

Abstract

The aim of this work is the study of the removal of Congo Red RC dye by the activated carbon CAP prepared from date palm rachis. The experimental design using the Box Behnken Design (BBD) method was applied to determine the optimal conditions for this process. Three variables were selected in order to determine the optimal conditions: the adsorbent mass (X_1), the initial concentration of RC (X_2) and the pH of the solution (X_3). The characterization of the CAP showed that the $pH_{PZC}=10.1$. The adsorption kinetics of RC was studied by applying the pseudo first order (PFO) and pseudo second order (PSO) models. The pseudo-second order model described well the adsorption kinetics ($R^2=0.99$). The adsorption isotherm of RC was analyzed by the application of Langmuir and Freundlich models. The obtained data were fitted to the Langmuir model ($R^2>0.99$). The maximum adsorption capacity reached is $Q_m = 135.1$ mg/g for the adsorption of Congo Red by the tested material. The studied adsorption phenomenon was exothermic.

Keywords : Activated carbon, Box Behnken Design, Adsorption, Congo Red RC, Adsorption isotherm.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة امتزاز (ادمصاص) الملون أحمر الكونغو RC بواسطة فحم منشط من أصل سعف النخيل CAP. تم استعمال تصميم تجريبي باستخدام طريقة Design (BBD) Box Bekenhen لتحديد الشروط المثالية لإجراء هذه الدراسة. تم اختيار ثلاث متغيرات لتحديد الشروط المثالية، وهي كتلة المادة المازة (X_1) وتركيز الملون RC (X_2) و pH الوسط (X_3). أظهرت النتائج أن pH الشحنة المتعادلة لـ CAP يساوي $pH_{PZC} = 10.1$. تمت دراسة حركية الامتزاز للملون RC من خلال تطبيق نماذج الدرجة الأولى الزائفة (PPO) والدرجة الثانية الزائفة (PSO). الظاهرة المدروسة (حركية الامتزاز) تخضع لنموذج الدرجة الثانية الزائفة ($R^2 = 0.99$). تم تحليل إيزوترم امتزاز الملون RC من خلال تطبيق نماذج لانغمير (Langmuir) وفرانديش (Freundlich). تتوافق النتائج بشكل جيد مع نموذج لانغمير ($R^2 > 0.99$). السعة القصوى للامتزاز التي تم الوصول إليها هي $Q_m = 135.1 \text{ mg/g}$ لامتزاز أحمر الكونغو باستعمال الفحم المنشط CAP. ظاهرة الامتزاز المدروسة ناشرة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: الفحم المنشط، التصميم التجريبي Design Box Bekenhen، الامتزاز، أحمر

الكونغو، إيزوترم الامتزاز.

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Nous adressons mes sincères remerciements à notre encadrant, monsieur **Mounir DAOUD**. Nous le remercions pour son encadrement, ses précieux conseils, son soutien et sa gentillesse.

Merci de nous faire confiance et de vous encourager pour la réalisation de ce travail.

Nous tenons aussi à exprimer notre profonde reconnaissance envers ces membres du jury :

Nous vous remercions sincèrement d'avoir accepté de prendre la présidence du jury de ce mémoire, monsieur **Hadj Daoud BOURAS**. Vous êtes présent.

Nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude.

Madame **Naima HELLALI**, nous vous sommes reconnaissants de votre participation en tant qu'examinatrice.

Monsieur **Mohammed AOUF**, nous souhaitons vous remercier de votre participation en tant qu'examinatrice. Nous exprimons notre profonde gratitude.

Nous sommes très reconnaissants envers les membres du laboratoire pour leur soutien et leurs encouragements.

Enfin, il est également important d'exprimer notre gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette tâche.





Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

mon cher père **Hamida Mohamed**

À ma très chère mère **Rokia** qui ne cesse de me soutenir dans tous les domaines de la vie, particulièrement mes études ainsi que ce travail, à toi, maman, je te dis mille fois merci.

À mes chères sœurs **Houda, Hadjer, Fatna et Rania**, ainsi qu'à tous leurs enfants **Ilham**

Anfal, Imran Okba, Mouad Bassma, Ibithal Afnan, Khoudir Djinane, pour leur

encouragement permanent et soutien moral.

A ma binôme Faffa et sa famille

A toute mes amies et mes collègues le long de mes

Études.

Amira





Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

À mon premier et éternel supporter ma mère **Massouda** ; Je vous dédie cette réalisation qui sans vos sacrifices n'aurait pas existé

Et à ceux qui croient en mes capacités ; mon père **Abderrahmane**

Et au mur sur lequel je m'appuie dans ma fatigue et ma tristesse, et à l'épaule sur laquelle je pèse, ma sœur **Baya**

A ma sœur **Hanane** et mon frère **Salah** ; ainsi ma nièce
Aicha,

Merci pour leur Encouragement permanent et leur soutien moral.

A ma binôme Amira et sa famille

A toute mes amies et mes collègues le long de mes Études.

Faffa



Liste de Tableau

Tableau I-1 : Comparaison entre les deux types d'adsorption.	3
Tableau II-1 :Données techniques de certains types de charbons actifs.	14
Tableau II-2 : Répartition des pores d'un charbon actif.	17
Tableau III-1 : Principaux chromophores et auxochromes.	22
Tableau IV-1 :Représente des quelques caractéristiques physico-chimiques de colorant RC.	33
Tableau IV-2 : Plan d'expérience BBD	36
Tableau IV-3 : Facteurs et domaine d'étude du plan expérience BBD.	37
Tableau V-1 : Matrice d'expériences et réponse.	45
Tableau V-2 : Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du RC par CAP.	46
Tableau V-3 : Analyse de variances.	52
Tableau V-4 : Paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich du RC	54
Tableau V-5 : Les paramètres thermodynamique.	57

Liste de Figure

Figure I-1: Adsorption physique (a) et adsorption chimique (b).	7
Figure I-2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	8
Figure I-3: Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al (1960).	12
Figure II-1: Charbonactif.	13
Figure II-2 : Charbon actif en grain.	13
Figure II-3 : Charbon actif en poudre.	14
Figure II-4 : Charbon actif en extrudé.	16
Figure II-5 : Structure chimique du charbon actif, (d'après Bansal).	18
Figure II-6 : Fonctionnalités de surface d'un carbone activé.	18
Figure III-1 : Structure chimiques des colorants azoïques.	22
Figure III-2 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.	23
Figure III-3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.	24
Figure III-4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.	24
Figure III-5 : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.	25
Figure III-6 : Exemple de colorant nitré ou nitrosé.	25
Figure III-7 : Exemple de colorant triphénylméthane.	26
Figure III-8 : Exemple de colorant à mordants.	27
Figure III -9: Structure d'un colorant de cuve.	28
Figure IV-1: Le rachis de palmier dattier	32
Figure IV-2 : Colorant Rouge Congo.	33
Figure IV-3 : Spectrophotomètre- UV Visible modèle SECOMAM (Uvline 9400).	34
Figure IV-4 : Etuve de séchage	34
Figure IV-5 : Balance électronique sensible.	35
Figure IV-6 : Mécanisme d'agitation	35
Figure IV-7 : Agitateur magnétique doté d'un thermostat	35
Figure IV-8 : ph mètre	35
Figure IV-9 : Diagramme représente la méthodologie expérimentale.	40
Figure V-1 : Détermination du pH_{PZC} du CAP	42

Figure V-2 : Spectre d'absorption du rouge Congo (RC)	43
Figure V-3 : Courbe d'étalonnage relative à la solution aqueuse du Rouge Congo (RC).	44
Figure V-4 : Surface des réponses des facteurs examinés (a) A vs B (b) A vs C (c) B vs C.	48
Figure V-7 : la cinétique d'adsorption de RC.	49
Figure V-8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC par pseudo premier ordre.	50
Figure V-9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC par pseudo second ordre.	51
Figure V-10 : Isotherme d'adsorption du rouge Congo sur le CAP.	52
Figure V-11 : Linéarisation du modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.	53
Figure V-12 : Linéarisation du modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich.	54
Figure V-13 : Effet du Ph la quantité adsorbée de RC.	55
Figure V-14 : Effet de la température sur l'adsorption du colorant RC par le CA.	56
Figure V-15 : Etude thermodynamique.	57

Liste des abréviations

ANOVA : Analyse de la variance

CA : Charbon Actif.

CAG : Charbon Actif en Grain.

CAE : Charbon actif extrudé ou granulés.

CAP : Charbon actif issu des rachis de palmier dattier.

RC : Rouge Congo.

pH : potentiel d'hydrogène.

pHpzc : potentiel d'hydrogène au point de charge zéro.

UV : Ultra-violet.

Table des matières :

Résumé	a
Remerciements	c
Dédicaces	d
Liste des abréviations	f
Table des matières	i
Introduction générale	1
Partie	1
Théorique	1
Chapitre I Adsorption	2
I.1 Introduction	3
I.2 Définition	3
I.3 types d'adsorption	3
I.3.1 Adsorption Physique	4
I.3.2 Adsorption Chimique	4
I.4 Facteurs influençant l'adsorption	4
I.4.1 Porosité.....	5
I.4.2 Granulométrie des particules	5
I.4.3 Masse d'adsorbant.....	5
I.4.4 Polarité.....	5
I.4.5 Influence du pH	5
I.4.6 Température.....	5
I.4.7 Temps d'équilibre.....	6
I.4.8 Surface spécifique	6
I.4.9 Solubilité de l'adsorbat.....	6
I.4.10 Structure moléculaire de l'adsorbat	6

I.5 Mécanisme de l'adsorption	6
I.6 Isotherme d'adsorption	7
a) Isotherme de type S	7
b) Isotherme de type L	7
Ce comportement est le plus courant lorsqu'il y a une faible adsorption et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.	7
c) Isotherme de type H	7
d) Isotherme de type C	8
I.7 Modélisation de l'adsorption	8
I.7.1 Modèle de Freundlich	8
I.7.2 Modèle de Langmuir	9
I.8 Modélisation de la cinétique d'adsorption	9
I.8.1 Modèle du pseudo-premier ordre (PPO)	9
I.8.2 Modèle de second-ordre (PSO)	10
I.9 Thermodynamique d'adsorption	10
Chapitre II Généralités sur les charbons actifs	3
II.1 Définitions	12
II.2 Différents types de charbons actifs	12
II.2.1 Charbon actif en grain (CAG)	12
II.2.2 Le charbon actif en poudre (CAP)	13
II.2.3 Charbon actif extrudé ou granulés (CAE)	14
II.3 Production du charbon actif	14
II.3.1 Pyrolyse	15
II.3.2 Activation	15
II.3.2.1 Activation physique	15

II.3.2.2 L'activation chimique.....	15
II.4 Propriétés du charbon actif.....	16
II.4.1 Structure du charbon actif.....	16
II.4.2 Texture du charbon actif	17
II.5 Nature chimique de la surface d'un charbon actif.....	17
II.6 Applications du charbon actif.....	18
II.6.1 Traitement des eaux	18
II.6.2 Traitement de l'air.....	18
Chapitre III Les colorants.....	20
III.1 Introduction	21
III.2 Définition des colorants	21
III.3 Classification des colorants	21
III.3.1 Classification chimique.....	22
III.3.1.1 Colorants azoïques.....	22
III.3.1.2 Colorants anthraquinoniques	23
III.3.1.3 colorants indigoïdes.....	23
III.3.1.4 colorants Xanthines	24
III.3.1.5 colorants phtalocyanines.....	24
III.3.1.6 colorants nitrés et nitrosés.....	25
III.3.1.7 colorants triphénylméthanes	25
III.3.2 Classification tinctoriale.....	26
III.3.2.1 colorants acides ou anioniques	26
III.3.2.2 colorants basiques ou cationiques	26
III.3.2.3 colorants directs (ou substantifs).....	27
III.3.2.4 colorants réactifs.....	27

III.3.2.5 colorants à mordants	27
III.3.2.5 colorants de cuve	27
III.4 Toxicité des colorants	28
III.5 Utilisation et applications des colorants	28
Partie	30
Expérimentale.....	30
ChapitreIVMéthodesetTechniques	31
IV-1 Introduction	32
IV-3 Produit et Matériels	32
IV.3.1 Charbon actif CAP.....	32
IV .3.2Rouge Congo RC(l'adsorbat).....	33
IV-4 Détermination du pH du point à charge nulle (pH_{PZC})	35
IV-5 Etude de l'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif CAP	36
IV .6 Élaboration du modèle	37
IV .7 Préparation des solutions rouge Congo.....	37
IV.8 Courbe d'étalonnage	38
IV.9 Cinétique d'adsorption :	39
IV.10 Isotherme d'adsorption.....	40
IV.11 Effet du pH.....	40
IV.12 Effet de la température	41
Chapitre V Résultats et discussion	42
V-1 Introduction.....	43
V-2 Caractérisation du charbon actif (pH_{PZC}).....	43
V- 3Analyse d'absorbance du Rouge Congo.....	44
V-3-1Spectre d'absorbance UV visible	44
V-4Dosage de la solution du Rouge Congo(RC).....	44
V.5Plan d'expérience.....	45
V.5.1 Matrice d'expérience.....	45

V.5.2	Analyse de la variance (ANOVA) :	46
V.5.3	Modèle mathématique	48
V.5.4	Surface de réponse et optimisation	48
V.6	Etude de l'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif CAP :	50
V.6.1	cinétique d'adsorption du RC :	50
V.6.2	Modélisation de la cinétique d'adsorption	51
	V.6.2.1 Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre (PPO)	51
	VI.6.2.2 Application du modèle cinétique du pseudo second ordre (PSO) :	52
V.7	Etude de l'isotherme d'adsorption du Rouge Congo	53
V.7.1	Modélisation des isothermes d'adsorption	54
	V.7.1.1 Modèle de Langmuir	54
	V.7.1.2 Modèle de Freundlich	54
	V.7.1.3 Analyse des paramètres de l'isotherme d'adsorption	55
V.8	Etude de l'effet du pH	56
VI.9	Etude de l'effet de la température	57
V. 10	Etude thermodynamique	57
	Conclusion	59
	Références	61

Introduction générale

Introduction générale

On recourt aux colorants dans divers activités de notre vie quotidienne et cela depuis la nuit des temps, pour la représentation artistique et la teinture sur le papier, la peau d'animaux et les vêtements. Actuellement, il est possible d'utiliser des colorants naturels ou issus de réactions chimiques ou de synthèse. Ces colorants renferment des groupements fonctionnels, et possèdent de multiples utilisations dans divers secteurs tels que la teinture et l'impression sur diverses fibres et tissus, la coloration des aliments, la coloration pour les usages médicaux et cosmétiques [1].

L'utilisation de certains colorants peut entraîner des réactions allergiques, des dermatites, des irritations cutanées, des risques de cancer et des mutations chez l'homme. Il est donc essentiel pour de nombreux pays du monde de trouver des méthodes économiques et efficaces pour éliminer ces colorants [2].

Plusieurs techniques ont été testées pour éliminer les polluants présents dans les effluents industriels, comme les procédés physico-chimiques [3], biologiques [4], la filtration membranaire [5], et l'oxydation avancée [6], L'adsorption est largement considérée comme l'une des techniques les plus fréquemment employées pour cette élimination parmi ces méthodes [7].

Ces dernières années, on a largement utilisé les charbons organiques fabriqués à partir de résidus agricoles comme adsorbants pour le traitement La coloration des effluents est due à leur structure poreuse développée, de leur surface importante et de leur capacité d'adsorption élevée [8].

L'objectif de cette recherche est la caractérisation et l'évaluation de l'efficacité d'adsorption d'un charbon actif produit à partir des rachis de palmiers (CAP) par adsorption du colorant anionique Rouge Congo (RC), un polluant organique présent dans l'eau. L'étude est divisée en trois parties pour examiner en détail ce processus.

La première partie sera dédiée à ce sujet pour l'étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption, le charbon actif comme un adsorbant et les colorants.

Dans la deuxième partie, nous présenterons la procédure expérimentale qui comprendra l'ensemble des méthodes d'analyse et des techniques expérimentales utilisées tout au long de cette étude. La troisième partie, sera consacrée à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, nous terminerons cette étude par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus

Partie **Théorique**

Chapitre I

Adsorption

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, on établit le contexte de cette tâche et on fournit les connaissances requises pour la comprendre. Dans une première partie, nous présentons les dernières avancées en phénomène d'adsorption. Nous avons donné une définition du phénomène d'adsorption et de ses différents types, expliqué le processus d'adsorption et mentionné les éléments qui influencent l'adsorption.

Dans une deuxième partie, nous avons examiné les modèles théoriques et empiriques les plus fréquemment utilisés afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant, afin de les illustrer. Finalement, nous effectuons une étude thermodynamique.

I.2 Définition

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser à la fin du 19^{ème} siècle [9]. L'adsorption correspond au processus où des molécules provenant d'un fluide (gaz ou liquide) se fixent sur la surface d'un solide. La phase composée des molécules adsorbées est connue sous le nom de "soluté" ou "adsorbé", tandis que le solide est désigné comme "adsorbant". Les surfaces externes et internes du solide sont créées par la structure des pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant [10].

I.3 types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

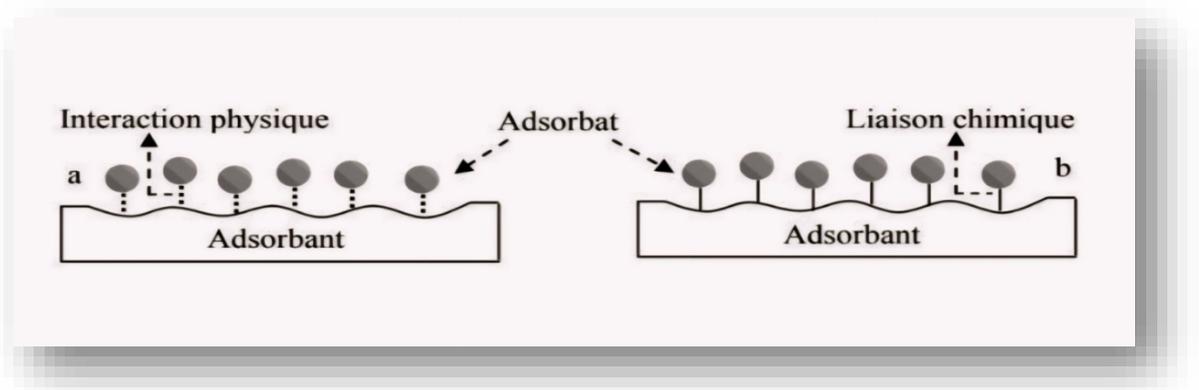


Figure I-1 : Adsorption physique (a) et adsorption chimique (b) [8].

I.3.1 Adsorption Physique

C'est un phénomène physique impliquant de faibles interactions entre entités faibles et se produisant à basse température. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent de 5 à 10 Kcal/mol.

Les forces électrostatiques telles que les différents types de dipôles, les liaisons hydrogène ou la liaison de Van der Waals assurent les molécules du soluté (adsorbées) interagissent avec la surface du solide (adsorbée) [11].

I.3.2 Adsorption Chimique

L'adsorption chimique, également connue sous le nom « adsorption chimique », est un processus qui implique Les liaisons chimiques covalentes se forment entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les molécules adsorbées forment une monocouche sur la surface de l'adsorbant, et l'adsorbat se fixe sur des sites d'adsorption très spécifiques, ce qui favorise ce phénomène à des températures élevées. La chimisorption implique un transfert d'électrons entre l'adsorbat et les couches atomiques superficielles de l'adsorbat, c'est-à-dire les groupements fonctionnels de la surface, et a une forte variation d'énergie d'activation. La modification des propriétés du solide distingue ce type d'adsorption de l'adsorption physique [2].

Tableau I-1: une comparaison entre les deux types d'adsorption [12].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal /mol	10 à 100 Kcal/mol
Température	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi- Couches	Formation de mono- Couches
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

I.4 Facteurs influençant l'adsorption

Deux phénomènes physico-chimiques sont à l'origine du processus d'adsorption : l'équilibre thermodynamique et la cinétique d'adsorption.

En relation étroite avec les propriétés de l'adsorbant, la nature de l'adsorbat et diverses conditions expérimentales, comme la température et le temps de contact.

I.4.1 Porosité

La porosité d'un matériau se caractérise par sa capacité à faire adhérer des pores ou des cavités de différentes dimensions. La répartition de la taille des pores reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

La classification des pores est basée sur leurs dimensions, comme le souligne Dubinin (1979) [13] .et adoptée par l'Union internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC). Selon le diamètre des pores, on distingue trois catégories de solides :

- Les micropores de diamètres inférieurs à 25 Å°.
- Les mésopores de diamètres compris entre 25 et 500 Å°.
- Les macropores de diamètres supérieurs à 500 Å°.

I.4.2 Granulométrie des particules

La capacité d'adsorption est grandement influencée par la taille des particules de l'adsorbant. Le phénomène se manifeste de manière plus efficace lorsque ces particules sont plus fines, ce qui se traduit par une capacité d'adsorption plus importante.

I.4.3 Masse d'adsorbant

Le nombre de sites d'adsorption augmente en augmentant la masse d'adsorbant jusqu'à ce qu'une valeur idéale corresponde à la meilleure rétention de l'adsorbat est atteindre d'adsorption accrue.

I.4.4 Polarité

Un solvant polaire ou un adsorbant polaire permettra d'affiner davantage un soluté polaire ; l'adsorbant et l'adsorbat doivent être de polarité proche [14].

I.4.5 Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, car il peut influencer la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [15].

I.4.6 Température

L'adsorption peut se produire de manière endothermique ou exothermique en fonction des matériaux adsorbants et de la nature des molécules adsorbées.

La basse température provoque une adsorption physique et un phénomène exothermique; le phénomène d'absorption endothermique résulte de l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température [16].

I.4.7 Temps d'équilibre

Le temps de contact a un impact sur le processus d'adsorption. Au fil du temps, la quantité adsorbée augmente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

I.4.8 Surface spécifique

Plus la surface spécifiée de l'adsorbant est grande, mieux nous obtiendrons un résultat, car nous cherchons à obtenir une meilleure capacité d'élimination de l'adsorbat [15].

I.4.9 Solubilité de l'adsorbat

La solubilité d'un adsorbat est cruciale pour son adsorption. La diminution de la solubilité des composés adsorbés augmente l'adsorption [17].

I.4.10 Structure moléculaire de l'adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est importante, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et plus la saturation est atteinte avec des rendements faibles, ce qui fait diminuer le nombre de sites libres pour les autres molécules [18].

I.5 Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide se produit essentiellement en quatre étapes :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide extérieure vers ce qui se trouve près de la surface de l'adsorbat.
- Diffusion extra-granulaire de l'adsorbat (le transfert de soluté par le film liquide vers la surface des graines).
- Transfert de la matière dans le volume poreux de la surface externe des graines vers les sites actifs.
- L'apparition de l'adsorption dans les sites actifs de l'adsorbant, où chaque molécule est considérée comme immobile.

La **Figure I-2** représente un adsorbant avec les différents domaines dans lesquels se trouvent les molécules organiques ou inorganiques qui sont probables d'entrer en interaction avec l'adsorbant [19].

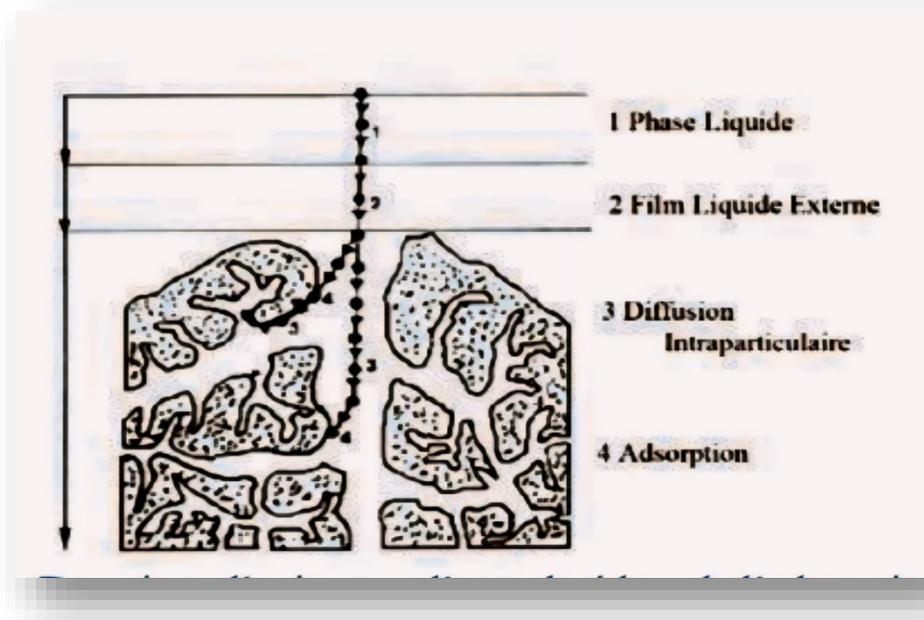


Figure I-2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

I.6 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont représentations graphiques de la quantité adsorbée q_e (mg/g) vs la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre [20]. Elles sont représentées en quatre classes connus sous les appellations d'isothermes de type L, H, S et C.

a) Isotherme de type S

À faible concentration, les isothermes de cette classe ont une concavité orientée vers le haut.

b) Isotherme de type L

Ce comportement est le plus courant lorsqu'il y a une faible adsorption et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

c) Isotherme de type H

Dans la première partie de l'isotherme, la trajectoire est presque verticale, ce qui suggère une adsorption importante à une concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène survient lorsqu'il y a une forte interaction entre les molécules adsorbées et la surface du solide.

d) Isotherme de type C

Leur forme est de ligne droite, ce genre de courbes est obtenu lorsque le solvant et le soluté s'affrontent pour occuper les sites de l'adsorbant.

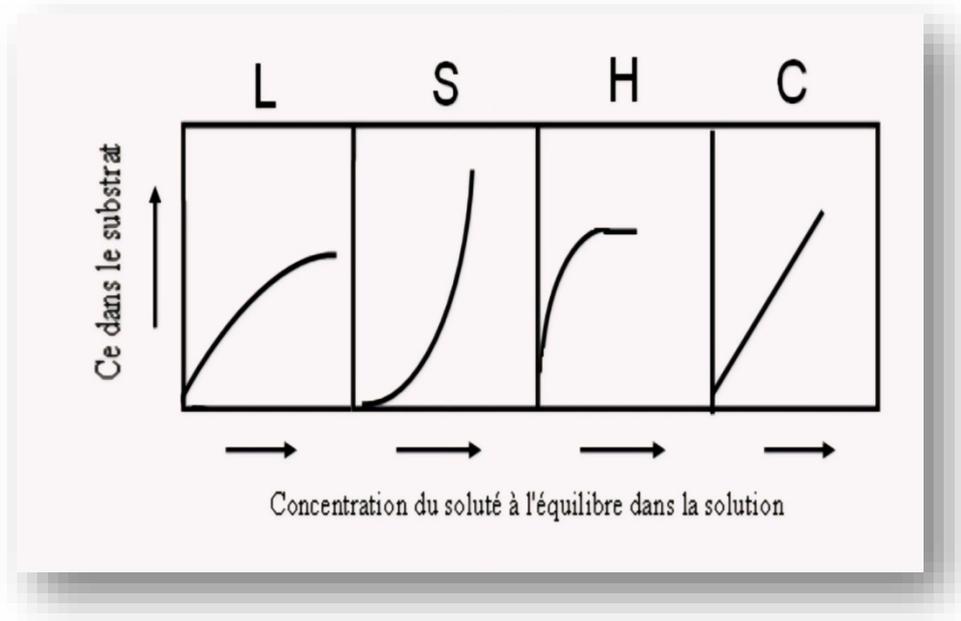


Figure I-3: Classification des isothermes d’adsorption selon Gilles et al [21].

I.7 Modélisation de l'adsorption

Les modèles théoriques et empiriques les plus courants pour décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbant sont les suivants :

I.7.1 Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été introduite en 1962 et est utilisée pour l'adsorption d'un adsorbant ayant une surface d'adsorption hétérogène C_e qui engendre une adsorption en mode multicouches.

Le modèle Freundlich d'isotherme peut être utilisé pour décrire l'adsorption de solution dans toutes les situations [22].

La formule Freundlich est la suivante :

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

K_f et n : Les constantes de Freundlich sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

I.7.2 Modèle de Langmuir

Ce modèle est le plus largement utilisé pour décrire l'isotherme d'adsorption. Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (Q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [23].

$$\frac{q_e}{Q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

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

Q_m : la capacité maximum d'adsorption (mg/g).

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

I.8 Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'analyse cinétique des processus d'adsorption permet d'obtenir des renseignements sur le processus d'adsorption et sur la manière dont les solutés sont transférés de la phase liquide à la phase solide. Selon la littérature, on trouve différents modèles cinétiques. Ci-dessous, nous exposons les modèles les plus couramment employés pour l'adsorption de solutés dans des solutions liquides.

I.8.1 Modèle du pseudo-premier ordre (PPO)

En 1898, Lagergren a suggéré un modèle cinétique du premier ordre qui se manifeste par la relation suivante [24].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Avec :

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

q_t : la quantité de soluté adsorbée à l'instant t.

K_1 : la constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹).

L'intégration de cette équation (1) entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant est entre 0 et q_t pour les quantités adsorbées, ce qui conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4)$$

Les valeurs de K_1 et q_e peuvent être calculées en portant graphiquement $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

I.8.2 Modèle de second-ordre(PSO)

Le modèle de pseudo-seconde-ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [25]. Cette cinétique est décrite en exploitant l'équation suivante :

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

q_e et q_t étant les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t (mg/g).

K_2 : la constante du taux d'adsorption (en g/mg.min).

I.9 Thermodynamique d'adsorption

Un processus thermique est toujours associé à l'adsorption, qu'il soit exothermique ou endothermique. Le critère essentiel pour distinguer la chimisorption de la physisorption est la mesure de la chaleur d'adsorption. On peut calculer la chaleur d'adsorption (ΔH°) en utilisant l'équation (6) de Van' Thoff [25].

$$\log Kc = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6)$$

$$Kc = \frac{Q_e}{C_e} \quad (7)$$

Avec :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

Kc : constante d'équilibre.

ΔH° : variation de l'enthalpie (KJ/mole).

ΔS° : variation de l'entropie (J/mol. K).

ΔG° : La variation de l'énergie libre (KJ/mol).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

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

T:température absolue (K).

R: constante des gaz parfaits.

C Chapitre II

G énéralités sur les charbons actifs

II.1 Définitions

Les argiles et les terres décolorantes ont été les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, puis à la fin du XIXe siècle, les charbons actifs ont été mis au point. C'est en 1945 que les propriétés d'adsorption exceptionnelles du charbon actif furent reconnues. Le charbon actif est un solide noir carboné qui ne présente aucun goût. Il se distingue du carbone élémentaire en éliminant toutes les impuretés non carbonées et en oxydant sa surface [18].

On peut obtenir des charbons actifs à partir de matières premières organiques, végétales ou minérales telles que le bois [26], les noyaux de datte [27], les noyaux de pêche [28], etc.

Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes qui présentent une structure amorphe qui se manifeste par une répartition continue de la taille des pores [28], ce qui les rend extrêmement poreux. Ainsi, le charbon actif est constitué de pores de diverses tailles et présente la plus grande capacité d'adsorption physique et le volume d'adsorption le plus élevé de tous les matériaux naturels ou synthétiques observés. Il est possible que la surface du charbon actif dépasse $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Cela implique que la surface créée par 3 g de charbon actif représente la superficie d'un terrain de football classique.



Figure II-1 :Charbon actif [29].

II.2 Différents types de charbons actifs

Le charbon actif se divise en trois types principaux :

II.2.1 Charbon actif en grain (CAG)

Il s'agit de particules de charbon irrégulières de 0,2 à 5 mm. Ces particules de charbon actif sont utilisées pour des applications impliquant des phases liquides et gazeuses. Les propriétés

physiques des CAG diffèrent grandement en fonction des matériaux utilisés et du processus de fabrication [30].



Figure II-2 : Charbon actif en grain.

II.2.2 Le charbon actif en poudre (CAP)

Les grains de charbon actif en poudre ont une taille comprise entre 10 et 50 μm . Ce type de charbon a une taille inférieure à 0,18 mm. Il est principalement utilisé pour traiter les phases liquides et gazeuses. Le premier cas, on l'utilise généralement en complément d'un traitement clarificateur afin d'accroître la durée. Le charbon et l'eau entrent en contact [31].



Figure II-3 : Charbon actif en poudre.

II.2.3 Charbon actif extrudé ou granulés (CAE)

Il est cylindrique avec des diamètres variant de 0,8 à 5 mm et est principalement employé dans des applications en phase gazeuse en raison de sa résistance mécanique élevée, de sa faible perte de charge et de sa capacité à résister à la poussière [31].



Figure II-4 : Charbon actif en extrudé.

Le tableau II-1 : expose les spécificités des divers types de charbon actif mentionnés par un fabricant [31].

Tableau II-1 : Données techniques de certains types de charbons actifs.

Type de charbon	Granulés de noix de coco	Poudre de bois	Charbon extrudé
Surface spécifique (m ² /g)	1100	1230	1202
Contenue en eau (%)	2.5	9	2
Densité (g/l)	500 ± 30	290 ± 30	500 ± 30
Taille des particules	4.75-2.36 nm	85 ≤ 0.075 %	
Diamètre des granulés			2.3 ou 4 mm

II.3 Production du charbon actif

La fabrication du charbon actif, qui peut être produite à partir de diverses sources de carbone [32]. Peut être réalisée de différentes manières : la carbonisation et l'activation.

II.3.1 Pyrolyse

La pyrolyse des matières organiques, qui implique le chauffage à haute température, est réalisée dans un environnement contrôlé où l'air est absent, à une température allant de 400 à 1000 C. Grâce à cette méthode, il est possible de se débarrasser de toutes les matières organiques volatiles [32], tout en produisant un matériau carboné avec une structure poreuse basique. Ensuite, cette structure poreuse se forme lors de la phase d'activation.

II.3.2 Activation

Cette étape consiste à éliminer les composés organiques restants dans les pores du charbon, ce qui augmente sa surface spécifique et son pouvoir adsorbant. Les méthodes utilisées pour réaliser l'activation sont classés en deux grands types :

II.3.2.1 Activation physique

Ce type fait référence à la gazéification partielle du carbone par oxydation avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone [33], à des températures variant de 850 à 1100 °C pour obtenir du gaz. On développe la porosité en réorganisant la structure et en oxydant le carbone (en créant, en ouvrant et en élargissant les pores). On recourt souvent à ce procédé pour obtenir des coquilles de noix de coco et des fibres carbone. En règle générale, les performances de cette méthode de préparation sont d'environ 10%, ce qui est inférieur à celles issues de l'activation chimique [34].

II.3.2.2 L'activation chimique

La décomposition thermique de la matière première imprégnée de produits chimiques activateurs tels que l'acide phosphorique, le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique [35], est généralement réalisée à des températures plus basses. Ces additifs sont à la fois des agents déshydratants et des agents oxydants. L'objectif principal de ces traitements d'activation est de favoriser le développement et la modification de la structure poreuse du carbone, ce qui entraîne une augmentation significative de sa surface particulière [36].

Les bénéfices de l'activation chimique sont les suivants :

- Être effectué à des températures basses.
- Les séjours sont courts (activation).
- Le taux de production de charbon actif est supérieur à celui obtenu par actions physiques.

Cependant, l'étape de lavage est un désavantage de ce processus d'activation. L'utilisation, par exemple, de l'agent d'activation $ZnCl_2$ peut entraîner l'émission de zinc, ce composé chimique posant de graves problèmes pour l'environnement.

II.4 Propriétés du charbon actif

II.4.1 Structure du charbon actif

Tout au long de la carbonisation et de l'activation, la structure et la nature chimique d'un charbon activé changent. Vers 400 °C, on observe le début des processus de polymérisation et de polycondensation, où la teneur en carbone augmente sous forme de cycles aromatiques condensés. La hausse de la température favorise la réorganisation de la matière organique et entraîne la formation d'une structure poreuse. En continuant à chauffer, la structure se transforme de plus en plus en poreuse, ce qui entraîne une pression sur les parois des différents pores et donc une réduction de leur volume. Après avoir été carbonisés, les charbons actifs se composent d'une combinaison aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes se structurent en cycles aromatiques qui créent des feuillets de carbone connu sous le nom de graphène ou de carbines. Les atomes de carbone du graphène présentent une structure bidimensionnelle qui ressemble à celle d'un nid d'abeille. Le charbon possède une excellente qualité d'agent adsorbant grâce à son nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles [37]. Les plans de cycles aromatiques sont disposés de manière irrégulière, ce qui entraîne la formation de pores entre les feuilles, ce qui explique la grande surface spécifique des charbons actifs.

En outre, la surface du charbon actif peut contenir divers groupes fonctionnels, comme des groupes hydroxyle, carbonyle et carboxyle, qui améliorent sa capacité d'adsorption en interagissant avec les adsorbats par différents mécanismes.

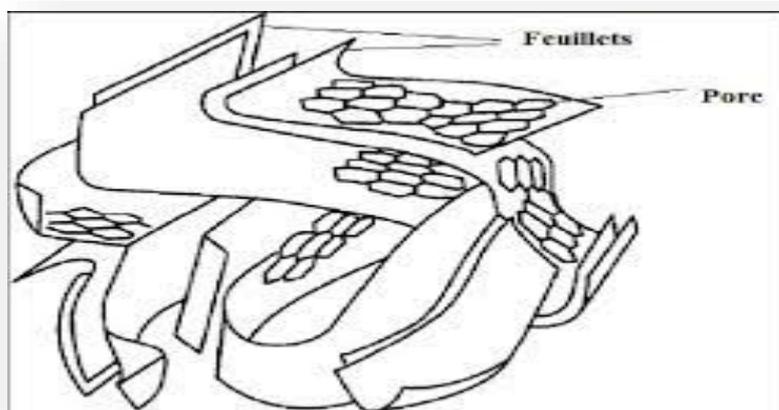


Figure II-5 : Structure chimique du charbon actif, (d'après Bansal) [38].

II.4.2 Texture du charbon actif

Le charbon actif présente principalement une structure poreuse qui influence sa texture. En utilisant l'activation chimique pour préparer les charbons actifs, on peut obtenir de vastes surfaces spécifiques, tandis que l'activation physique favorise la formation de la structure poreuse. Il est donc essentiel de maîtriser les différentes étapes du processus de synthèse pour contrôler la texture et la porosité des charbons actifs, que ce soit par activation chimique ou physique.

Selon Dubinin (1979) [39] et actuellement adoptée par l'IUPAC, la classification des pores repose sur leur taille. Trois catégories de pores ont été définies :

Micropores : Ils constituent presque la moitié de la surface spécifique totale (95%) d'un charbon actif, déterminant pratiquement sa capacité d'adsorption.

Mésopores : Ils représentent environ 5 % de la surface totale du charbon et ont une influence moyenne sur la capacité d'adsorption. Selon la classification de Dubinin (1955) [13], les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se produire qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils régulent le passage des adsorbats vers les micropores, ce qui les rend pores de transition.

Macropores : La capacité d'adsorption est peu affectée.

Tableau II -2:Répartition des pores d'un charbon actif [40].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)
Micropores	<2
Mésopores	2 – 50
Macropores	>50

II.5 Nature chimique de la surface d'un charbon actif

Lors de l'étape d'activation, on introduit les fonctions de surface, mais elles varient en fonction de la composition du précurseur et du mode d'activation. À la surface du charbon, on forme des fonctions oxydées, également connues sous le nom de sites actifs. Il existe trois catégories de fonctions : acides, basiques ou neutres.

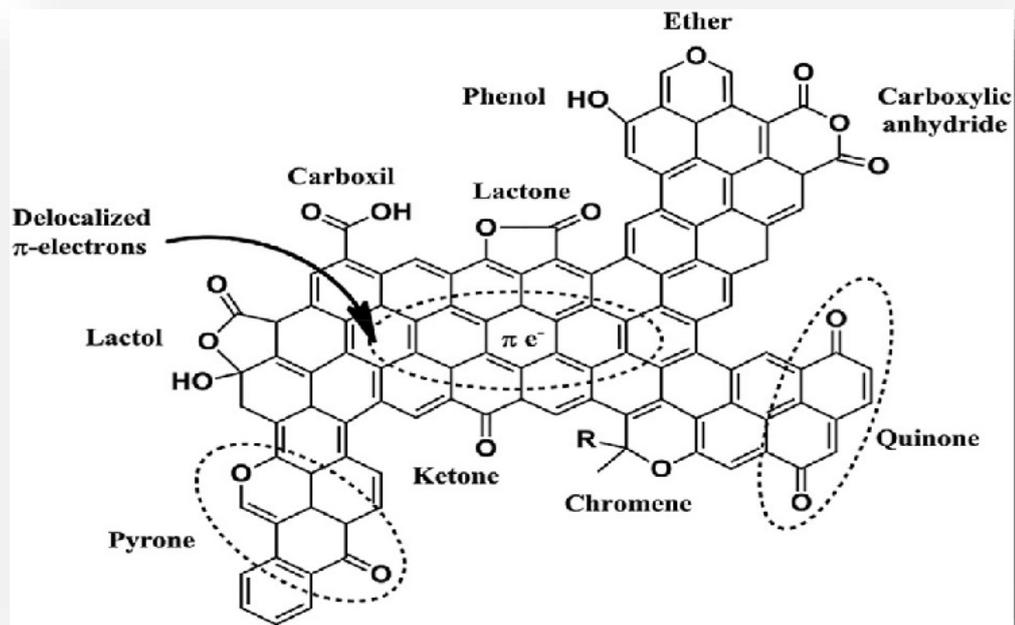


Figure II-6: Fonctionnalités de surface d'un carbone actif [41].

II.6 Applications du charbon actif

II.6.1 Traitement des eaux

- Le charbon actif est utilisé pour filtrer et purifier l'eau potable, en éliminant les substances polluantes telles que le chlore, les pesticides, les herbicides et les COV (composés organiques volatils).
- Élimination des colorants et des matières organiques des eaux usées industrielles et domestiques : Le charbon actif est employé afin de décolorer les eaux usées.
- Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux industrielles permet de purifier l'eau employée dans les secteurs pharmaceutique, chimique et alimentaire [42].

II.6.2 Traitement de l'air

- Les odeurs désagréables sont éliminées grâce à l'utilisation du charbon actif dans les maisons, les bureaux, les restaurants et les usines.
- Le charbon actif peut servir à purifier l'air en éliminant les polluants tels que les gaz d'échappement, la fumée et les COV.
- Le charbon actif peut être employé dans les masques à gaz afin de préserver contre les gaz toxiques et les vapeurs.

Autres applications

- **Industrie chimique** : On utilise le charbon actif pour fabriquer divers produits chimiques tels que le gaz carbonique et l'hydrogène.
- **Industrie minière** : On utilise le charbon actif afin d'extraire les métaux précieux des minéraux.
- **Usage domestique** : Le charbon actif peut servir à purifier l'eau dans les aquariums et à protéger la peau contre les polluants atmosphériques.

Chapitre III

Les **c**olorants

III.1 Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été employés dans pratiquement toutes les activités de notre vie quotidienne, tels que la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Les colorants utilisés provenaient de l'environnement naturel jusqu'à la fin du XIXe siècle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient employés. En outre, des colorants naturels organiques ont été employés, notamment dans le domaine du textile. Tous ces colorants sont des substances aromatiques principalement issues des plantes, comme l'alizarine et l'indigo [43]. De nos jours, d'autres colorants artificiels commencent à être disponibles sur le marché. Les eaux sont polluées par tous ces colorants, ce qui constitue un problème mondial et un véritable danger pour la flore et la faune aquatique, ainsi que des problèmes sérieux pour l'humanité.

L'objectif de ce chapitre est de présenter quelques généralités sur les colorants et les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels.

III.2 Définition des colorants

Les colorants sont des substances organiques ou aromatiques employées afin de donner une teinte durable à une substance.

Une substance colorée, qu'elle soit naturelle ou synthétique, est une substance qui interagit avec son environnement. En s'y dissolvant et en s'y dispersant, il colore [44]. De plus, les colorants sont des substances (chromogènes) qui captent la lumière dans le domaine visible et qui transfèrent les couleurs complémentaires de celles qui sont absorbées. En règle générale, une molécule de colorant est composée de trois composants :

- Un chromophore : qui joue un rôle essentiel dans la couleur du composé.
- Un auxochrome : est la composante qui a un impact sur l'intensité de la coloration et qui permet de fixer efficacement le colorant sur le support.
- Un groupe solubilisant : qui augmente la capacité du colorant à se dissoudre et donc à pouvoir être utilisé en milieu aqueux.

III.3 Classification des colorants

Il y a deux méthodes de classification des colorants existantes ; La classification chimique repose sur la composition chimique des colorants, tandis que la classification tinctoriale repose sur la façon dont les colorants sont utilisés sur les substrats tels que le textile, le papier et le cuir.

III.3.1 Classification chimique

Le groupe chromophore est essentiel pour classer les colorants en fonction de leur structure chimique [45].

Tableau III -1 : principaux chromophores et auxochromes [46].

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

III.3.1.1 Colorants azoïques

Les colorants azoïques se distinguent par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) qui relie deux noyaux benzéniques au sein de la molécule. L'industrie textile utilise fréquemment ce genre de colorant en raison de sa capacité à résister à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. La présence de ces substances dans les déchets industriels constitue un risque pour l'environnement et la santé humaine, car elles sont stables et résistantes à la dégradation biologique. Plus de 1000 produits de colorants azoïques sont disponibles et constituent 50% de la production mondiale de colorants.

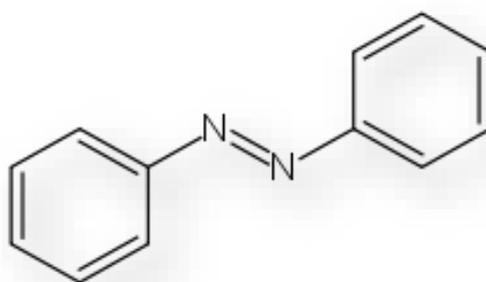


Figure III -1 : Structure chimiques des colorants azoïques.

III.3.1.2 Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Bien que les colorants anthraquinoniques soient fabriqués de manière complexe, ils ont une grande diversité d'utilisations, en particulier lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. En effet, ils font partie de la catégorie des colorants qui ont généralement les meilleures résistances à la lumière et aux agents chimiques [47].

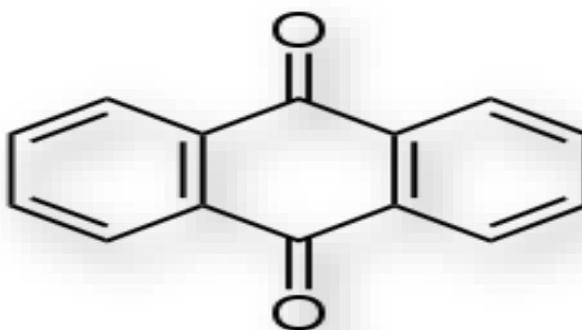


Figure III -2: Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.

III.3.1.3 colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes (figure) sont nommés d'après l'indigo. Il s'agit d'un des colorants les plus anciens utilisés avec la pourpre, dérivé du dibromo-6,6-indigo. Plusieurs pigments dérivés ont été obtenus en ajoutant des substitués à la molécule d'indigo. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo présentent d'importants effets hypochromes, avec des couleurs allant de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes présentent une grande résistance aux traitements de lavage, tandis que leur résistance à la lumière est très moyenne. Elles sont utilisées dans le textile, l'industrie pharmaceutique, la confiserie et les diagnostics médicaux.

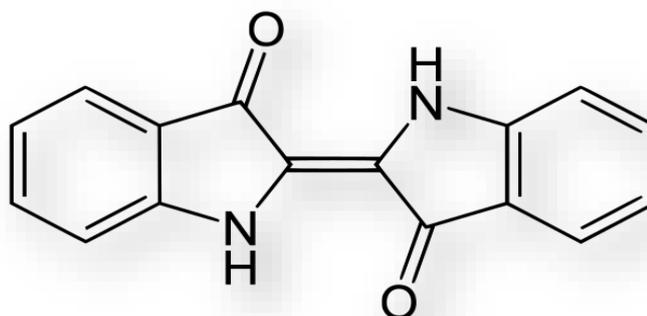


Figure III-3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.

III.3.1.4 colorants Xanthines

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques (**voir figure**). Deux cycles de benzène encadrent les cycles de pyrane. Les colorants de ce type se caractérisent par une forte fluorescence. Les teintures ne sont guère employées comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc. ; elles sont aussi employées comme agents de traçage dans des produits tels que les cosmétiques, les drogues, les encres, les textiles, le cuir, etc.

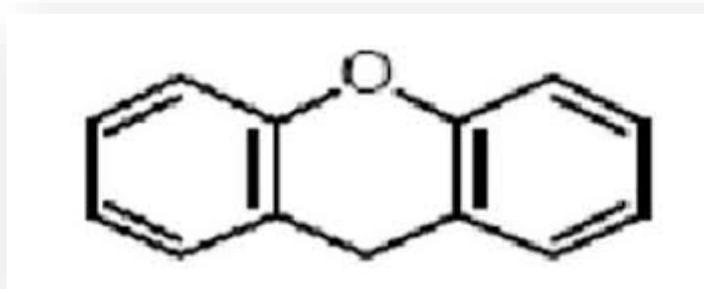


Figure III -4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

III.3.1.5 colorants phtalocyanines

Ce genre de colorants se distingue par une structure complexe comprenant un atome métallique au centre. On les obtient en réagissant avec du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...). On les retrouve principalement dans la production d'encres. La phtalocyanine de cuivre est le colorant le plus couramment employé, car elle est la plus stable.

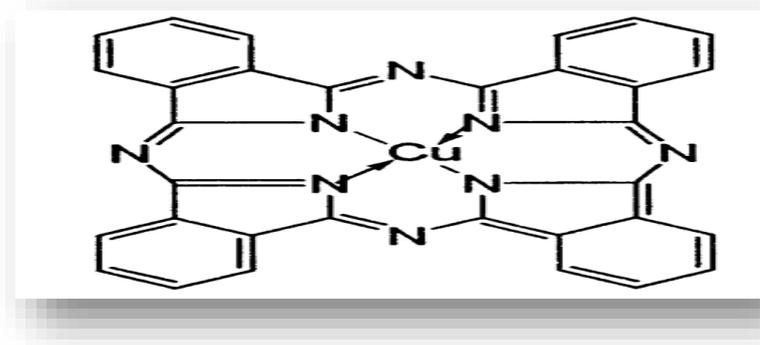


Figure III -5 : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.

III.3.1.6 colorants nitrés et nitrosés

Ils constituent une catégorie de colorants très restreinte en quantité et plutôt ancienne. En ce moment, ils sont encore employés en raison de leur prix très abordable en raison de leur structure moléculaire simple, qui se distingue par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro- donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

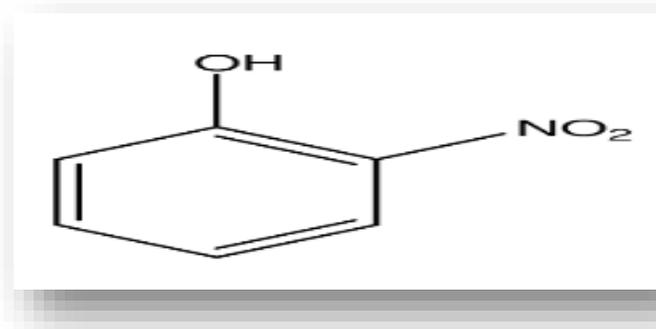


Figure III -6 : Exemple de colorant nitré ou nitrosé.

III.3.1.7 colorants triphénylméthane

Le triphénylméthane et ses complémentaires sont des hydrocarbures essentiels qui sont à l'origine de nombreuses matières colorantes. Ces composés proviennent du méthane et contiennent des atomes d'hydrogène ; Les groupements phényle substitués sont utilisés pour remplacer ces groupes, dont au moins un contient un atome d'oxygène ou d'azote en relation avec le carbone du méthane triphénylméthane.

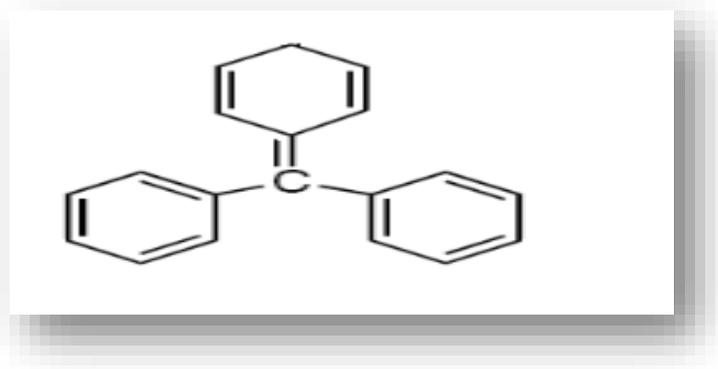


Figure III -7 : Exemple de colorant triphénylméthane.

III.3.2 Classification tinctoriale

Les colorants sont classés en fonction de la nature du groupe auxochromes, ce qui influence le type de liaison entre le colorant et le substrat [47].

III.3.2.1 colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des substances chimiques qui contiennent des groupes sulfonâtes NaSO_3 ou des carboxylates NaCOO^- respectivement. On peut trouver ces colorants en tant que sels de sodium ou de potassium de ces acides. La présence d'acide joue un rôle de solubilisant en favorisant l'ionisation de la molécule de colorant dans le solvant. Les colorants chimiques azoïques et anthraquinoniques font également partie des deux grandes catégories. La laine et la soie sont colorées à une température de 100°C en utilisant des solutions acides, ce qui entraîne des teintes vives et solides.

Ces colorants sont étroitement liés à certains textiles synthétiques, tels que les polyamides. Le rouge Congo peut être mentionné comme un élément caractéristique de cette famille de colorants pour cuves [48].

III.3.2.2 colorants basiques ou cationiques

Est une catégorie de colorants contenant des ions positifs et célèbres pour leurs couleurs éclatantes. Les colorants essentiels sont constitués de molécules volumineuses et sont des sels qui se dissout dans l'eau. Ils sont particulièrement sensibles à la laine et à la soie et peuvent être employés sur du coton. Les colorants basiques ne sont pas très résistants sur ces fibres. L'émergence des fibres acryliques a suscité un intérêt croissant pour ces colorants, offrant ainsi des nuances très intenses et solides.

III.3.2.3 colorants directs (ou substantifs)

Est une des colorants possèdent ou ont la capacité de créer des charges positives ou négatives sur la base de l'attraction électrostatique des charges des fibres. Leur particularité réside dans leur adhésion aux fibres cellulosiques sans nécessiter d'application de mordant, en raison de structure plane de leur molécule.

III.3.2.4 colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores appartenant principalement aux familles azoïques, anthraquinones et phtalocyanines. Ils doivent leur nom à la présence d'une fonction chimique réactive, comme la triazine ou la vinylsulfone, qui assure la formation d'une forte liaison covalente avec les matrices. Ils sont de plus en plus utilisés dans la teinture du coton, ainsi que de la laine et du polyamide.

III.3.2.5 colorants à mordants

En règle générale, les colorants à mordants renferment un ligand fonctionnel qui peut réagir intensément avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer, créant ainsi divers complexes colorés avec le textile. La structure d'un colorant mordant est illustrée dans la **Figure III-8** [49].

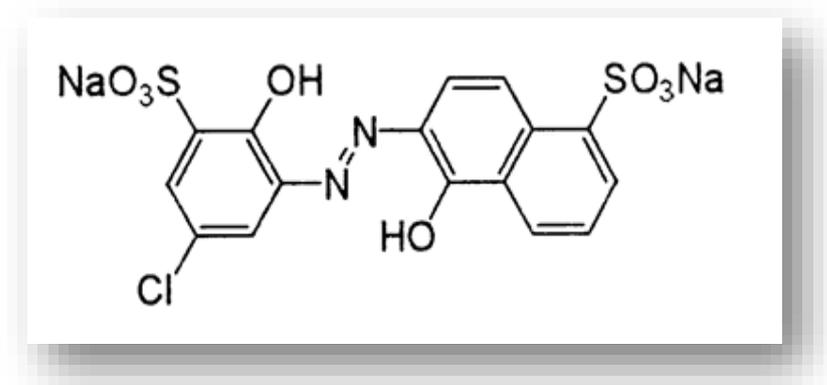


Figure III -8 : Exemple de colorant à mordants.

III.3.2.5 colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et nécessitent une réduction alcaline pour être convertis en leurs co-dérivés. La fin de la teinture consiste à réoxyder localement le colorant sous sa forme initiale insoluble [50]. Les colorants de cuve sont toujours employés en raison de leur résistance aux agents de dégradation, comme l'indigo pour la teinture des articles en jean ou en denim. La structure d'un colorant de cuve est illustrée dans la **Figure III -9** [51].

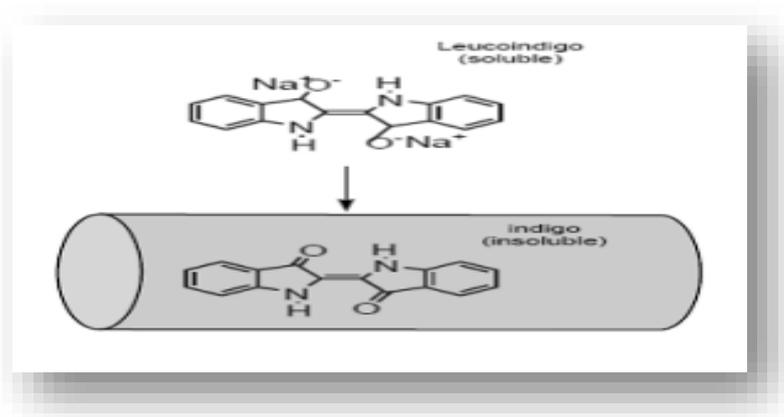


Figure III -9: Structure d'un colorant de cuve.

III.4 Toxicité des colorants

Plusieurs travaux de recherche ont examiné la toxicité (mortalité, effet muta génique et cancérigène) des divers colorants synthétiques, tant sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur des mammifères. De plus, des travaux ont été menés afin d'analyser l'impact des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. D'après des recherches menées sur différents colorants commerciaux, il a été prouvé que les colorants basiques sont les plus nocifs aux algues. Il semble que les poissons soient plutôt sensibles aux colorants acides [45].

Par ailleurs, La chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. Effectivement, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. Par plus l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [52].

III.5 Utilisation et applications des colorants

L'industrie des colorants représente un marché économique majeur car elle permet de colorer de nombreux produits industriels, notamment :

- ✓ Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du Bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- ✓ Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).

- ✓ Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques.... etc.
- ✓ Dans l'imprimerie (encres, papier).
- ✓ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- ✓ Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- ✓ Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [53].

P artie

Expérimentale

C hapitre **IV**

M éthodes et **T** echniques

IV-1 Introduction

L'objectif de cette partie est de présenter les différentes méthodes d'application des matériaux utilisées lors de l'étude, ainsi que les différentes techniques d'analyse et de mesure utilisées pour suivre l'évolution du processus d'adsorption étudié. Les travaux expérimentaux ont été réalisés dans le laboratoire de génie chimique de la faculté des sciences et technologie de l'université de Ghardaïa.

IV-2 Objectif du travail

L'objectif de cette étude est de caractériser un charbon actif issu des rachis du palmier de la région de Ghardaïa par adsorption du colorant Rouge Congo. Une étude statistique par la mise en œuvre d'un plan d'expérience a été sollicitée afin de déterminer les conditions optimales du processus examiné.

IV-3 Produit et Matériels

❖ Produits

IV.3.1 Charbon actif CAP

Le charbon actif a été préparé au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) sis à l'Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois d'Epinal en France. Ce matériau a été préparé en suivant le protocole décrit dans cette référence[54]. Les rachis palmiers ont été pyrolysés à 800 °C ; le charbon obtenu a été par la suite activé par la vapeur d'eau jusqu'à atteindre un burn-off de 60%.

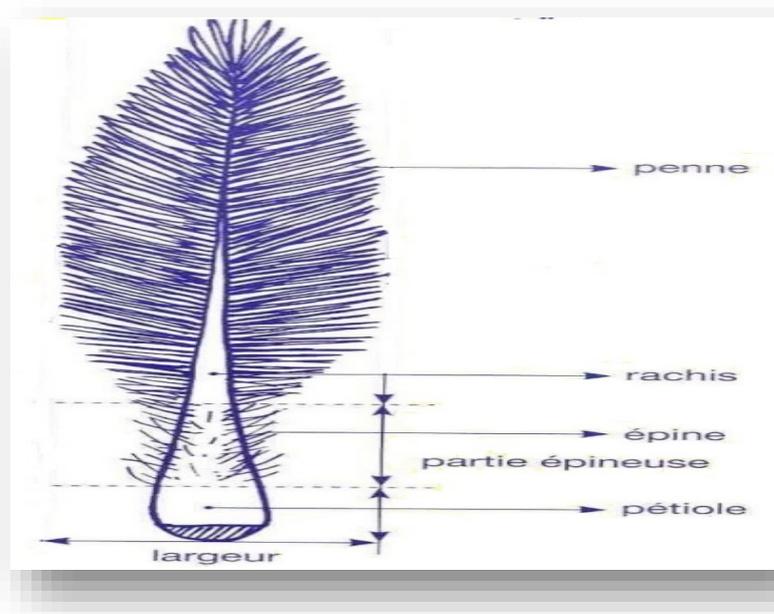


Figure IV-1 : Le rachis de palmier dattier

IV .3.2 Rouge Congo RC(l'adsorbat)

Le Rouge Congo (RC) est un colorant anionique azoïque avec des propriétés physico-chimiques bien définies, notamment sa sensibilité au pH qui en fait un bon indicateur colorimétrique. C'est un colorant toxique qui n'est plus beaucoup utilisé dans l'industrie textile, mais qui sert principalement d'indicateur de pH et en histologie/mycologie.

- Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants :
 - Grande solubilité dans l'eau.
 - Très simple d'analyser avec un spectrophotomètre UV/visible.

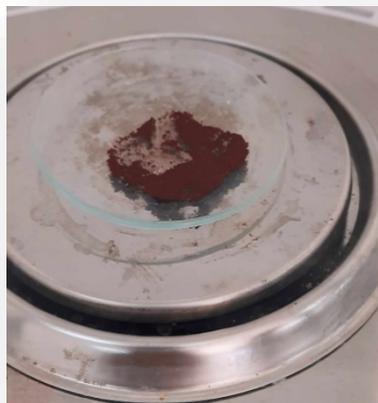


Figure IV-2 : Colorant Rouge Congo.

Tableau IV-1 : représente des quelques caractéristiques physico-chimiques de colorant RC [55].

Colorant	Rouge Congo
Formule brute chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse molaire	696,7 g/mol
Longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})	500 nm
Famille	Colorants directs
Appellation chimique	the sodium salt of benzidinediazo-bis-1-naphthylamine4-sulfonic acid
Dimensions (A°)	17.5×5.0×2.8
Structure	

❖ Matériels

- Bêchers.
- Papier absorbant.
- Papier filtre.
- Spatule.
- Seringues médicales
- Erlenmeyers.
- Papier aluminium
- Tubes à essais de capacité de 25 ml.
- Pissettes.
- Fioles 100ml et 250 ml et 500 ml
- Pipettes : 1 ml, 5 ml, 10 ml.
- Entonnoirs.

❖ Appareillages utilisés

Nous avons utilisé le matériel suivant pour notre travail :



Figure IV-3 : Spectrophotomètre- UV Visible modèle SECOMAM (Uvline 9400).



Figure IV-4 : Etuve de séchage.



Figure IV-5 : Balance électronique sensible.



Figure IV-6 : Mécanisme d'agitation.



Figure IV-7 : Agitateur magnétique doté d'un Thermostat.



Figure IV-8 : pH mètre.

IV-4 Détermination du pH du point à charge nulle (pH_{PZC})

Le pH du point à charge nulle (pH_{PCZ}) correspond à la constance des charges positives et négatives de surface du matériau adsorbant. Il joue un rôle crucial dans les phénomènes d'adsorption et dans l'analyse de leurs mécanismes.

Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Cette caractérisation permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge de surface nette. Ainsi, lorsque $pH_{PZC} > pH$, la surface du matériau est chargée positivement, et lorsque $pH_{PZC} < pH$ la surface du matériau est chargée négativement.

Le pH_{pzc} du CAP a été déterminé en utilisant le procédé suivant [56].

- Une solution 0,01 M de NaCl a été préparée et le pH initial a été ajusté entre 2 et 12 en utilisant une solution de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M).
- Des solutions de 50 ml de NaCl ajustées, ont été placées dans des Erlenmeyers avec 0,1 g d'adsorbant.
- Les flacons ont été maintenus sous agitation (200 tr/min, 24 h), et le pH final de la solution a été mesuré.
- Le point d'intersection des courbes pH final vs. pH initial et la bissectrice a été pris comme pH_{PZC} .

IV-5 Etude de l'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif CAP

Le plan d'expérience Box Behnken Design (BBD) a été utilisé pour évaluer les meilleures conditions pour l'adsorption du RC sur le CAP. Trois facteurs ont été sélectionnés pour étudier leur influence sur le phénomène d'adsorption examiné. Les variables indépendantes sélectionnées pour cette étude sont : la masse de l'adsorbant (X_1), la concentration initiale du RC en solution aqueuse (X_2) et le pH de la solution (X_3).

Le temps de contact adsorbat-adsorbant "RC-CAP" a été fixé au temps d'équilibre ; c.à.d. 240 min.

L'analyse statistique a été réalisée à l'aide du logiciel Design Expert 13. Cet outil présente le bénéfice de ne pas avoir besoin d'effectuer des expériences dans des conditions extrêmes et ne nécessite pas des combinaisons où tous les facteurs sont simultanément à misent à leurs points, que ce soit le plus élevé ou le plus bas [57].

On examine les variables indépendantes à trois niveaux distincts, à savoir bas (-1), centre(0) et haut (+1), comme le montre le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Facteurs et domaine d'étude du plan expérience BBD.

	A	B	C
	Masse du CAP (mg)	C_0 (mg/L)	pH
-1	10	20	4
0	20	60	7
1	30	100	10

Tableau IV-3 : plan d'expérience BBD

	A	B	C
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

IV .6 Élaboration du modèle

La réponse examinée durant cette étude est la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g). La réponse prédite Q_e peut être obtenue à partir de l'équation du modèle quadratique non linéaire comme suit :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_1^2X_1^2 + a_2^2X_2^2 + a_3^2X_3^2 + a_1a_2X_1X_2 + a_1a_3X_1X_3 + a_2a_3X_2X_3$$

Où : Y est la réponse calculée, a_0 est l'ordonnée à l'origine, a_1 , a_2 et a_3 sont des coefficients linéaires, a_1a_1 , a_2a_2 , a_3a_3 sont des coefficients quadratiques et a_1a_2 , a_1a_3 , a_2a_3 sont des coefficients interactifs.

IV .7 Préparation des solutions rouge Congo

L'adsorption du Rouge Congo, également connu sous le nom de RC, par le charbon actif CAP a été examinée comme une méthode de traitement. D'un côté, le Rouge Congo est un colorant azoïque toxique et cancérigène, ce qui a été la raison de choisir cette molécule. L'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) le considère comme une substance

extrêmement préoccupante (SVHC). En revanche, les charbons basiques sont généralement plus compatibles avec les molécules acides, et vice versa.

❖ *Solution mère*

On a préparé une solution avec une concentration massique de 400 mg/l. Afin d'accomplir cela, on utilise une balance électronique pour mesurer une quantité de 0,2 g de rouge Congo, puis on dissout cette quantité dans une fiole de 500 ml en utilisant de l'eau distillée comme solvant.

❖ *Solutions filles*

On a préparé la solution d'étalonnage en diluant la solution initiale. Les étalons ont été préparés en se basant sur la loi de dilution suivante :

$$C_0V_0 = C_eV_e \quad (8)$$

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

V_0 : le volume de la solution mère (ml).

C_e : la concentration de la solution fille (mg/l).

V_e : le volume de la solution fille (ml).

IV.8 Courbe d'étalonnage

De la solution mère, plusieurs solutions diluées ont été préparées, puis analysées à l'aide d'une spectrophotométrie UV-visible, avec une longueur d'onde d'adsorption maximale obtenue par un balayage de l'appareil entre 400 et 800 nm. Ainsi, nous avons effectué des mesures à la longueur d'onde maximale des échantillons de solutions de colorant à différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (400 mg/L).

On peut extraire les concentrations inconnues de RC à l'équilibre d'adsorption en utilisant la courbe de l'absorbance A en fonction de la concentration C (mg/L) à partir de l'équation de la droite de régression :

$$A = \epsilon \cdot I \cdot c \quad (9)$$

Avec :

A : l'absorbance de la solution.

ϵ : Coefficient de l'extinction spécifique du soluté ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

I : Epaisseur de la cellule optique (cm).

C : concentration de la solution (mol/l).

IV.9 Cinétique d'adsorption :

L'expérience a été réalisée en ajoutant 10 mg de charbon actif à une série de flacons contenant 10 ml de solution de RC, dont la concentration initiale est C_0 (20, 40 et 60 mg/l).

On a placé la série des flacons dans un appareil appelé mécanisme d'agitation à 20 °C, avec une agitation maximale et une vitesse régulière, pendant des durées allant de 30 à 360 minutes (30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 et 360 minutes). La solution est séparée du charbon usé par filtrage, puis cette dernière est analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible une longueur maximale de **494 nm**.

Les valeurs des absorbances obtenues nous permettront de tracer la courbe de la cinétique en calculant la concentration à l'équilibre (C_e) à l'aide de la loi de B er-Lambert, aussi bien que la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e)   différentes concentrations.

La formule employée pour la détermination de la quantité adsorbée est la suivante :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (10)$$

Q_t : la quantité de RC adsorbée à l'instant t (mg/g).

C_0 : la concentration initiale (mg/l).

C_e : la concentration résiduelle à l'instant t (mg/l).

V : le volume de la solution de RC (l).

m : la masse de l'échantillon exprimé en gramme (g).

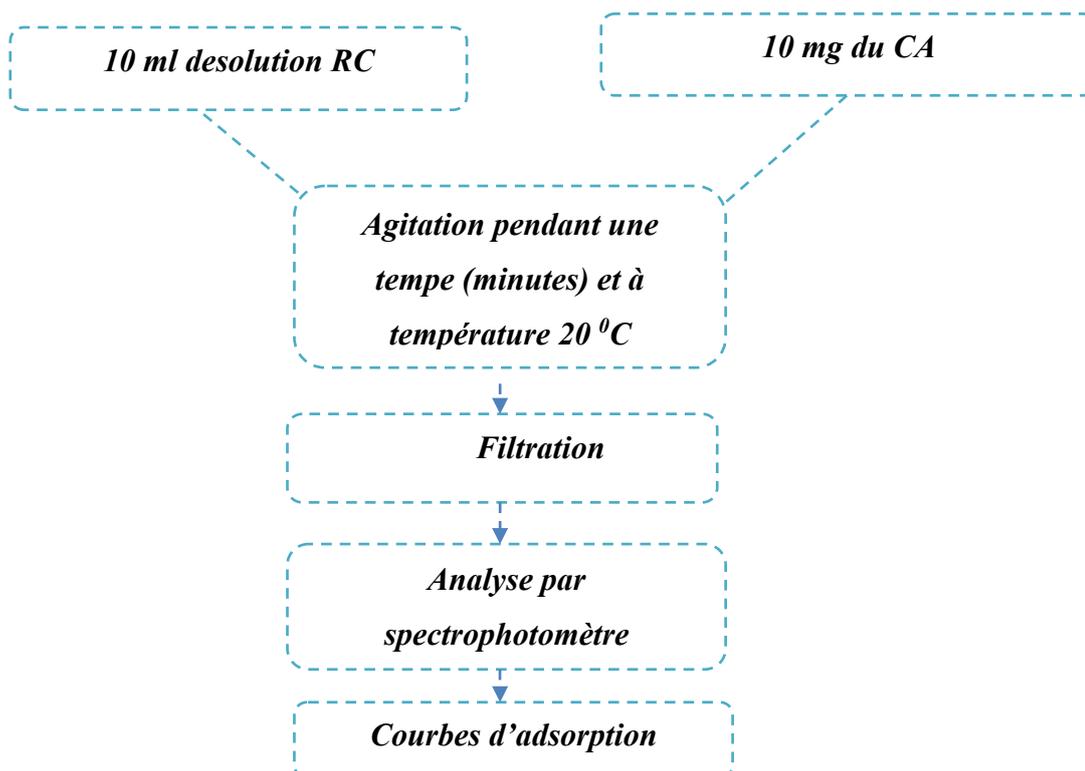


Figure IV–9 :Diagramme représente la méthodologie expérimentale.

IV.10 Isotherme d'adsorption

Une fois que le temps d'équilibre a été déterminé lors de l'étude de la cinétique, nous ajoutons 10 mg de charbon actif dans chaque flacon, en ajoutant également 10 ml d'une des solutions filles de différentes concentrations (10, 20, 40, 60, 80, 100, 140, 200, 300 et 400 mg/L). Ces tubes sont soumis à une agitation pendant une durée d'équilibre de 240 minutes à 20°C. Après l'agitation, le surnageant est filtré et analysé par spectrophotométrie UV-visible à la longueur maximale de 494 nm.

IV.11 Effet du pH

On a préparé une solution à une concentration totale de 60 mg/L. 10 ml de RC sont mis à chaque flacon. On a mesuré le pH de la solution en utilisant un pH-mètre, et le pH a été ajusté par NaOH (0, 1 M) et de HCl (0,1 M), pour obtenir les pH suivants : (2, 4, 6, 7, 8, 10 et 12), puis, 10 mg de CAP a été mise en contact avec le colorant pendant 240 minutes. La solution est filtré puis analysé à l'aide d'une spectrophotométrie UV-visible.

IV.12 Effet de la température

Une solution a été préparée avec une concentration de RC de 60 mg/L. On ajoute 10 ml de solutions RC à chaque flacon. Ensuite, nous avons incorporé une masse de 10 mg du CAP. Pendant 240 minutes. La température de consigne a été ajustée à l'aide d'un agitateur magnétique doté d'un thermostat pour les températures suivantes : 20, 30 et 40°C. Après le contact, la solution a été filtrée et ensuite analysée par spectrophotométrie UV-visible.

Chapitre **V**

Résultats et discussion

V-1 Introduction

L'objectif de cette partie consiste à examiner l'efficacité d'un matériau adsorbant employé pour traiter les solutions aqueuses du colorant Rouge Congo (RC).

Dans un premier temps, un plan d'expérience a été élaboré en utilisant la méthode de Box Bekenhen Disign (BBD). Trois variables (le PH, la concentration, la quantité de charbon) ont été sélectionnées afin de déterminer les conditions optimales.

Dans la deuxième partie, nous effectuons une analyse de la longueur d'onde du RC afin d'obtenir λ_{\max} du colorant, puis nous traçons une courbe d'étalonnage $A = f(C)$. On a réalisé une étude de la cinétique d'adsorption du RC par le charbon actif choisi afin de déterminer le temps d'équilibre. De plus, on a élaboré une isotherme d'adsorption pour caractériser le charbon actif étudié. Dans l'étude de l'adsorption du colorant anionique (élimination du Congo rouge de l'eau par charbon actif de palmier CAP), discutés et interprétés.

V-2 Caractérisation du charbon actif (pH_{PZC})

La caractérisation du charbon actif par la détermination du pH à charge nulle est présentée dans la **Figure VI -1**. La valeur du pH_{PZC} obtenue permet de confirmer le caractère basique du matériau. Le pH_{PZC} du charbon actif à base de rachis de palmier CAP est basique ($\text{pH}_{\text{PZC}}=10,1$). L'activation physique de la biomasse par la vapeur d'eau conduit à la synthèse des matériaux plutôt basique. Y.-J. Zhang et al [33]. ont obtenus des résultats similaires par l'activation des copeaux de bambou par la vapeur d'eau ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 9,97 \pm 0,03$).

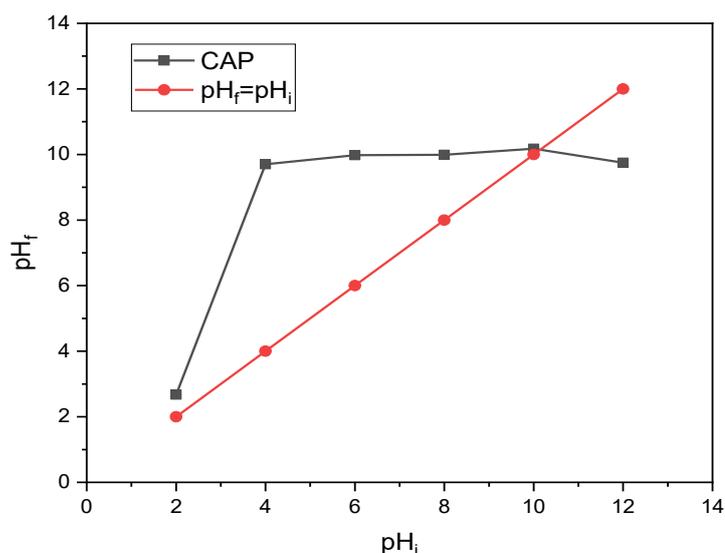


Figure V -1 : Détermination du pH_{PZC} du CAP.

V- 3Analyse d'absorbance du Rouge Congo

V-3-1Spectre d'absorbance UV visible

Le spectre d'absorption UV-Vis du colorant Rouge Congo (RC) a été élaboré en utilisant le spectrophotomètre UV-Visible Uvline 9400. Le balayage du spectre a été effectué de 400 à 800 nm **Figure V-2**. D'après ce résultat, la longueur d'onde d'absorption maximale du Rouge Congo (RC) a été détectée à 494 nm.

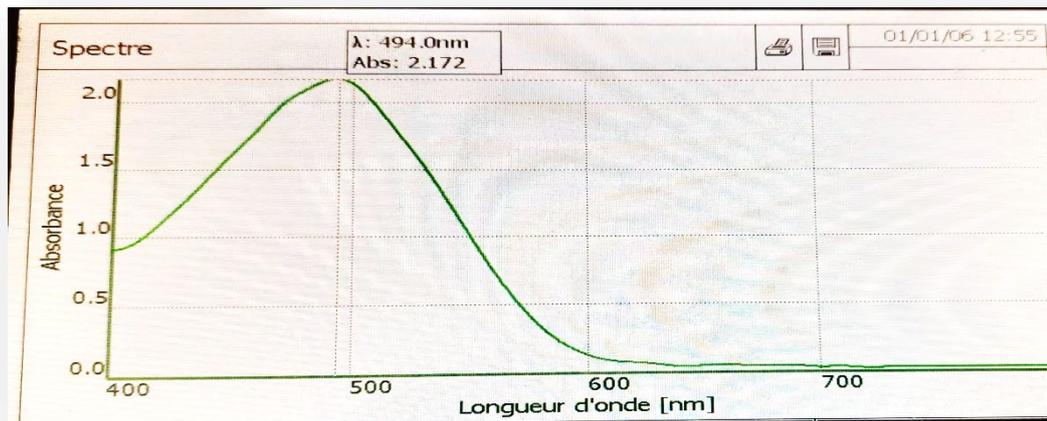


Figure V-2 : Spectre d'absorption du rouge Congo (RC).

V-4Dosage de la solution du Rouge Congo(RC)

On a obtenu une courbe d'étalonnage de l'absorbance A en fonction de la concentration C (mg/l) du Rouge Congo RC en utilisant différentes solutions RC avec des concentrations allant de 2 à 60 mg/L **Figure V-3**. À partir de ce résultat, il est possible d'obtenir la concentration résiduelle du RC et de calculer la quantité adsorbée par le charbon actif étudié. Le coefficient de détermination R^2 est proche de l'unité ($R^2=0,998$), ce qui indique une bonne corrélation linéaire entre l'absorbance A et la concentration C du RC.

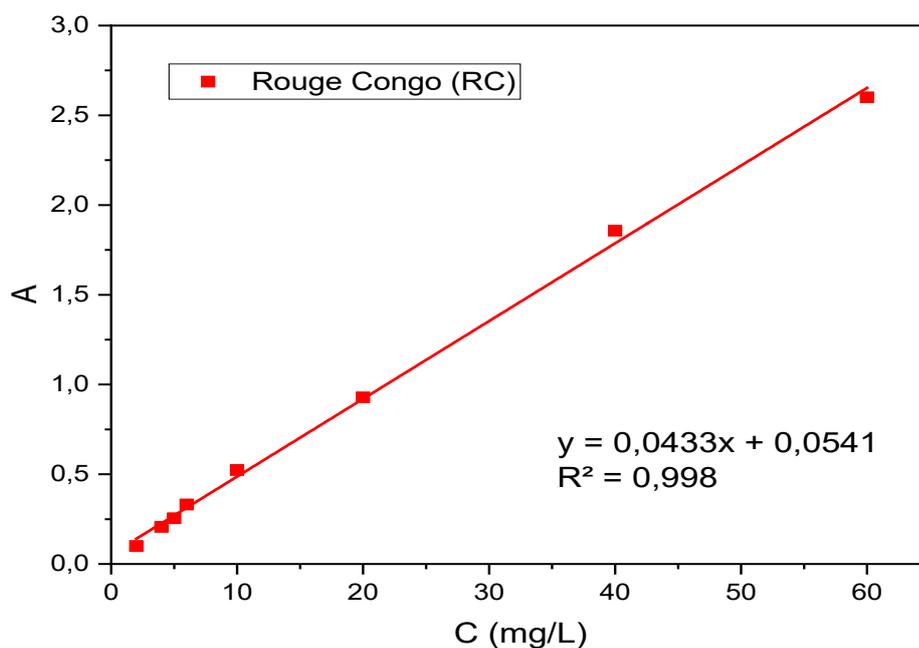


Figure V-3 : Courbe d'étalonnage relative à la solution aqueuse du Rouge Congo (RC).

V.5 Plan d'expérience

V.5.1 Matrice d'expérience

Les données de la matrice utilisée dans cette étude est sont illustrées dans le **Tableau V-1**.

Tableau V-1 : Matrice d'expériences et réponse.

	Masse adsorbant (mg)	C ₀ (mg/L)	pH	Réponse Q _e (mg/g)
1	10	20	7	12,61
2	30	20	7	5,77
3	10	100	7	45,01
4	30	100	7	21,39
5	10	60	4	27,16
6	30	60	4	15,94
7	10	60	10	33,90
8	30	60	10	15,45
9	20	20	4	8,23
10	20	100	4	26,20
11	20	20	10	8,24
12	20	100	10	29,73
13	20	60	7	22,82
14	20	60	7	20,50
15	20	60	7	20,24

V.5.2 Analyse de la variance (ANOVA) :

L'évaluation du modèle mathématique du plan de Box-Behnken a été faite par les tests statistiques d'ANOVA. La valeur du coefficient de détermination calculée est 0,9935, ce qui indique que le modèle mathématique obtenu est très proche du modèle prévu, alors que l'erreur expérimentale est très faible. Les résultats obtenus par le logiciel de Design – Expert 13 sont présentés dans le **Tableau V-2**. Les termes du modèle dont la p-value est inférieure à 0,05 sont clés, tandis que ceux dont la p-value est supérieure à 0,05 n'auront aucune influence sur la réponse (Q_e) [57].

D'après ces résultats, on constate que la valeur P du modèle est inférieure à 0,05 ce qui signifie que ce dernier est significatif. L'examen d'interaction entre les différents paramètres sélectionnés, à savoir la masse de l'adsorbant (A), la concentration du colorant RC (B) et le pH de la solution (C) montre que cette interaction est significative entre la masse d'adsorbant

(A) et la concentration du colorant RC (B), avec une valeur P égale à 0,0198 (inférieure à 0,05) et une valeur F supérieure à 1 (Valeur F = 20,79). En revanche, on constate que l'interaction entre la masse de l'adsorbant (A) et le pH de la solution (C), et entre la concentration du colorant RC (B) et le pH de la solution (C) sont non significatives (valeur P supérieure à 0,05).

Tableau V-2 : Analyse de variance

Source	Som Car ajusté	DL	CM ajusté	Valeur F	Valeur P	
Model	1561,89	9	173,54	51,24	0,0040	Significatif
A- Masse d'adsorbant (mg)	451,85	1	451,85	133,41	0,0014	
B-Concentration RC (mg/L)	956,57	1	956,57	282,43	0,0005	
C-Ph	12,00	1	12,00	3,54	0,1564	
AB	70,41	1	70,41	20,79	0,0198	
AC	13,09	1	13,09	3,87	0,1440	
BC	3,10	1	3,10	0,9156	0,4092	
A ²	6,57	1	6,57	1,94	0,2580	
B ²	25,13	1	25,13	7,42	0,0723	
C ²	4,47	1	4,47	1,32	0,3339	
Résiduel	10,16	3	3,39			
Cor Total	1572,05	12				

Avec DL : degré de liberté, Som Car ajusté : somme des carrés ajusté et CM ajusté : carrée moyen ajusté.

En se basant sur l'analyse des résultats statistiques, il est possible de conclure que le modèle quadratique est approprié et adéquat pour décrire la corrélation entre les paramètres expérimentaux étudiés et la quantité adsorbée Q_e .

V.5.3 Modèle mathématique

La réponse (quantité adsorbée Q_e) représentée sous forme d'une équation quadratique en fonction des trois facteurs : la masse de l'adsorbant (A) et le pH de la solution (C), et entre la concentration du colorant RC (B) et le pH de la solution (C).

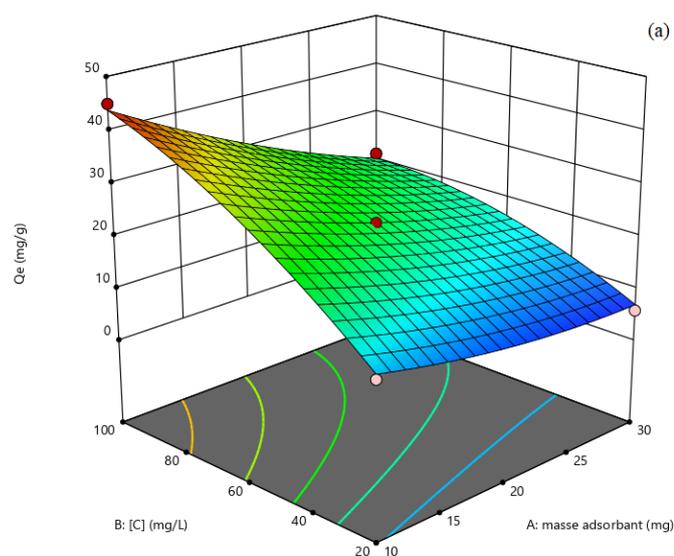
$$Q_e = +22,82 - 7,52A + 10,93B - 4,2AB$$

Cette équation présente une influence significative sur la réponse Q_e ; elle décrit aussi, l'ensemble des effets quadratiques des facteurs indépendants examinés [58].

V.5.4 Surface de réponse et optimisation

La représentation graphique des surfaces de réponse en 3D a été établie à partir de l'équation du modèle pour examiner le rendement d'adsorption du RC par les CAP est influencé par les différents paramètres tels que les effets principaux et les effets d'interaction de deux facteurs [59].

Ces résultats ont été obtenus en faisant varier deux paramètres dans le domaine expérimental, alors que le troisième paramètre est maintenu constant (au niveau central = 0). D'après la **Figure V-4 (a)** [A : masse adsorbant vs B : concentration du RC], on constate que la quantité adsorbée est élevée pour des fortes concentrations en RC. Cependant, on n'observe pas un effet significatif sur la réponse Q_e lorsqu'on examine l'interaction entre la masse d'adsorbant (A) et le pH de la solution (C) **Figure V-4 (c)**. Même résultat est constaté pour l'étude de l'interaction entre la concentration du RC (B) et le pH de la solution (C) **Figure V-4(b)**.



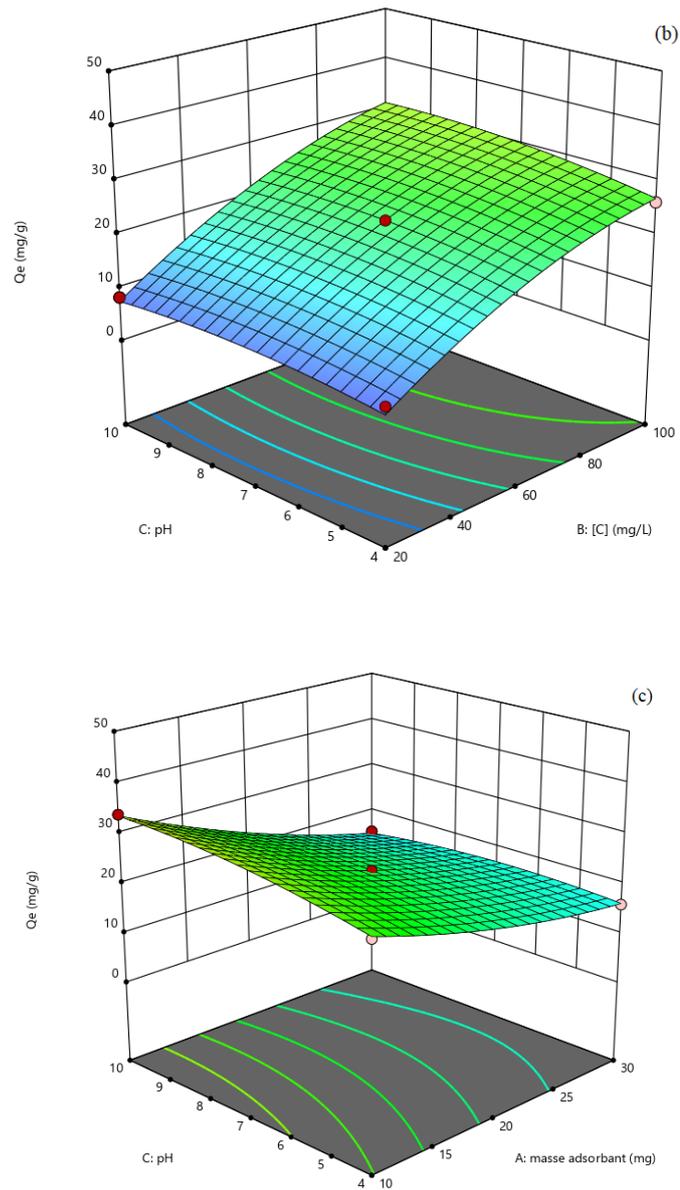


Figure V-4 : Surface des réponses des facteurs examinés (a) A vs B (b) A vs C (c) B vs C.

Les conditions de fonctionnement ont été optimisées en utilisant ce logiciel. Les valeurs idéales se situent à:

- Masse d'adsorbant : 10 mg/g,
- Concentration du RC : $C = 90$ mg/l,
- pH de la solution : $\text{pH} = 9,8$,

La réponse prédite pour ces conditions est $Q_e = 46,2$ mg/g.

Trois tests expérimentaux ont été effectués dans le laboratoire, afin de valider le modèle. La moyenne de la réponse affiche un écart de l'ordre 5% entre la réponse prédite et

expérimentale. Ce qui nous permet de décrire une cohérence entre le modèle et les résultats expérimentaux de l'adsorption du RC par le CAP.

V.6 Etude de l'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif CAP :

V.6.1 cinétique d'adsorption du RC :

La cinétique d'adsorption de RC 20 mg/L et 40 mg/L et 60 mg/L à 20 °C en fonction du temps de contact pour le matériau étudié est représentée sur (**Figure V-7**) :

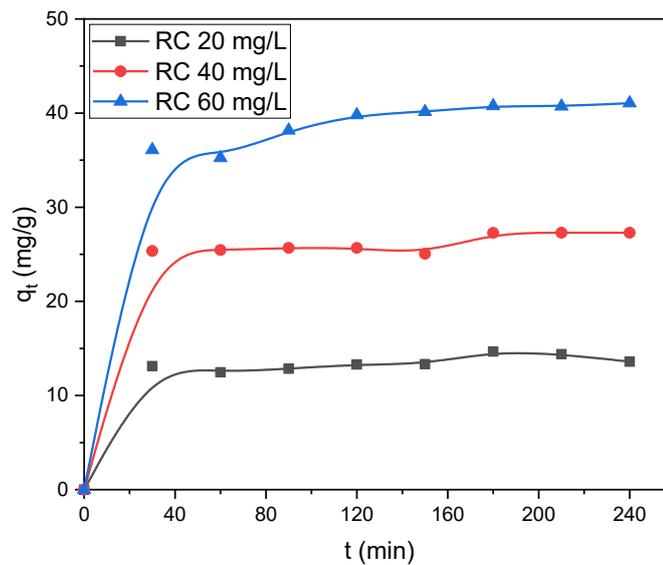


Figure V-7 : la cinétique d'adsorption de RC.

Les représentations graphiques peuvent nous montrer que :

- Globalement, la courbe de l'évolution de la quantité adsorbée du RC présente une tendance exponentielle, augmentant progressivement au fil du temps, puis se stabilisant au moment de l'équilibre.
- Le temps d'équilibre de l'adsorption du RC 20 et 40 et 60 mg/L par le charbon actif est à 4 h (240 min), cela indique une saturation des pores de l'adsorbat après contact.
- Lors de l'étude de l'adsorption du RC par le CA, on a observé trois phases : la première est extrêmement rapide et dure 1 heure de temps de contact, la deuxième est assez rapide et dure environ 3 heures (60-240 minutes), et la phase de saturation est atteinte après 4 heures de contact entre le CA et les molécules du RC.

- Une fois que l'on a étudié la cinétique d'adsorption, on a réalisé une modélisation des résultats et on a développé une isotherme d'adsorption dans le laboratoire en prenant en compte le temps d'équilibre déterminé.

V.6.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

On peut réaliser la modélisation de la cinétique d'adsorption en utilisant différents modèles mathématiques. L'objectif de cette étape est de trouver le modèle optimal pour expliquer l'interaction entre adsorbant et adsorbé. Le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre ont été employés dans notre étude. Les résultats expérimentaux obtenus à partir de l'étude cinétique d'adsorption ont été utilisés pour évaluer l'ordre des réactions de fixation en utilisant ces modèles.

V.6.2.1 Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre (PPO)

La **Figure V-8** illustre les représentations linéaires du modèle de PPO ($\ln(q_{eq}-q_t)$) vs t pour l'élimination de RC par CAP. Le **Tableau V-3** regroupe les résultats obtenus à partir de ce modèle, tels que la quantité adsorbée à l'équilibre $q_{e(cal)}$, K_1 et le coefficient de détermination R^2 .

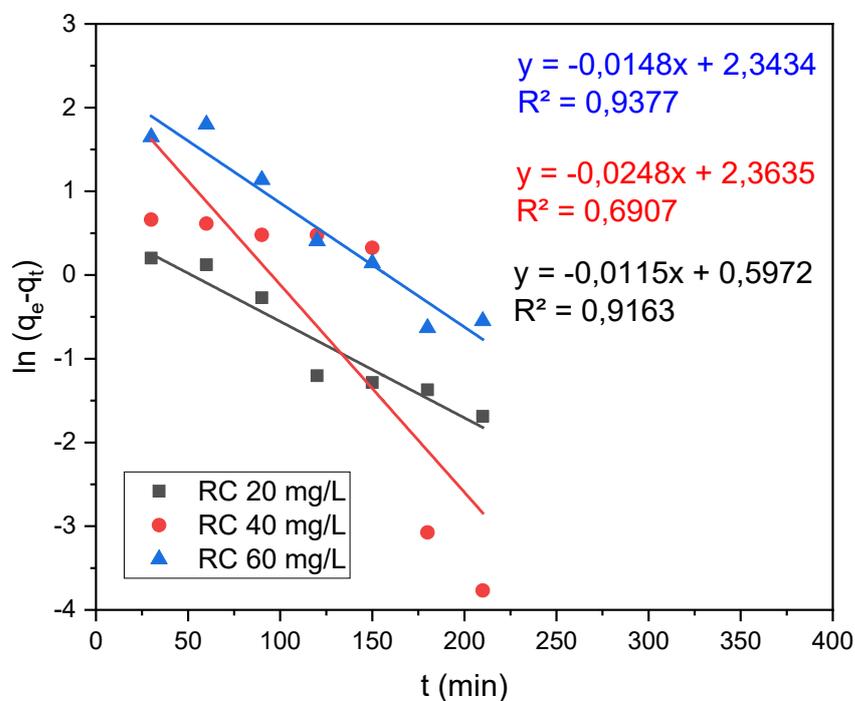


Figure V-8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC par pseudo premier ordre.

La capacité d'adsorption calculée $q_{e(cal)}$ est différente de celle obtenue expérimentalement voir **Tableau V-3** pour les différentes concentrations du RC étudiées. Les coefficients de détermination R^2 pour les trois solutions sont 20 mg/L ($R^2=0,9163$) ,40 mg/L ($R^2=0,6907$) et 60 mg/L ($R^2=0,9377$), ce qui suggère une corrélation faible. De cette façon, l'adsorption du Rouge Congo par CAP n'est pas un processus de diffusion régulée.

VI.6.2.2 Application du modèle cinétique du pseudo second ordre (PSO) :

La **Figure V-9** illustre les représentations linéaires du modèle de PSO ($\frac{t}{q_t}$ vs t) pour l'élimination de RC par CA. Le tableau V-3 regroupe les résultats obtenus à partir de ce modèle, tels que la quantité adsorbée à l'équilibre $q_{e(cal)}$, K_2 et le coefficient de détermination R^2 .

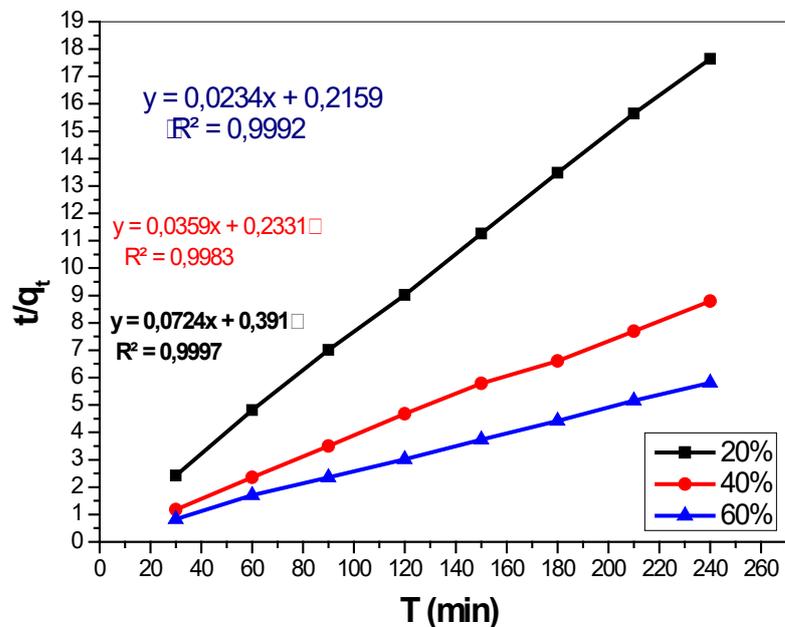


Figure V-9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC par pseudo second ordre.

Les résultats obtenus montrent que les valeurs de capacité d'adsorption à l'équilibre $q_{e(cal)}$ calculées à l'aide de ce modèle sont comparables à celles obtenues expérimentalement pour les solutions examinées du RC 20 mg/l, 40 mg/l et 60 mg/l, respectivement. D'après le **Tableau V-3**, on peut clairement constater que le modèle de pseudo-seconde-ordre PSO représente mieux le processus d'adsorption du RC par CAP. En effet, les valeurs de R^2 sont proches de l'unité ($R^2 > 0,99$). Il faut noter que ce modèle est utilisé pour décrire les phénomènes de chimisorption.

Tableau V-3: Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du RC par CAP.

		C ₀ = 20 mg/L	C ₀ = 40 mg/L	C ₀ = 60 mg/L
	q _{e exp} (mg/g)	1.82	10.63	10.42
		13.81	27.86	42.74
Pseudo	q _{e cal} (mg/g)			
Premier Ordre	K ₁ (L/min)	0.0115	0.0248	0.0148
(PPO)	R ²	0.9163	0.6907	0.9377
Pseudo	q _{ecal} (mg/g)			
Second Ordre	K ₂ (g/mg min)	0.0134	0.0055	0.0025
(PSO)	R ²	0.9997	0.9983	0.9992

V.7 Etude de l'isotherme d'adsorption du Rouge Congo

L'isotherme d'adsorption du charbon actif CAP a été analysée pour évaluer la capacité d'adsorption du RC. La **Figure V-10** présente l'isotherme d'adsorption du rouge Congo RC pendant le temps d'équilibre (4 h) à 20 °C.

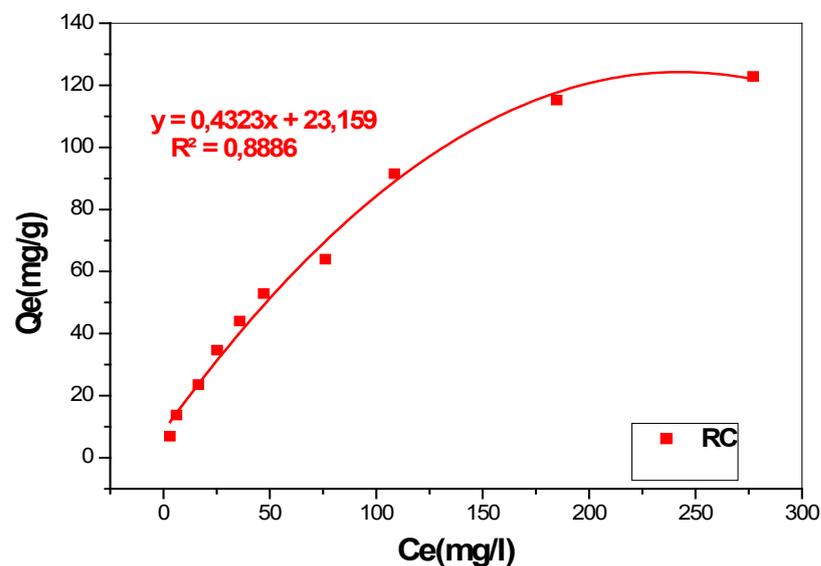


Figure V-10 : Isotherme d'adsorption du rouge Congo sur le CAP.

D'après la configuration de l'isotherme d'adsorption, on observe une isotherme de type L selon la classification de Giles [21], ce qui indique une très bonne affinité du système adsorbant (CAP) – Adsorbant (RC).

V.7.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption en phase gazeuse est décrit par plusieurs modèles mathématiques, ainsi qu'en phase liquide. Néanmoins, notre recherche se concentrera sur les modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont utilisés pour adsorber les colorants en phase liquide à l'aide de charbons actifs.

V.7.1.1 Modèle de Langmuir

L'adsorption de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant se fait en mode monocouche, comme le souligne Langmuir. La **Figure V-11** représente la linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du RC par le charbon actif CAP. La capacité d'adsorption maximale Q_m et K_L ont été déterminées à partir de la courbe graphique du $(\frac{1}{Q_e})$ vs $(\frac{1}{C_e})$.

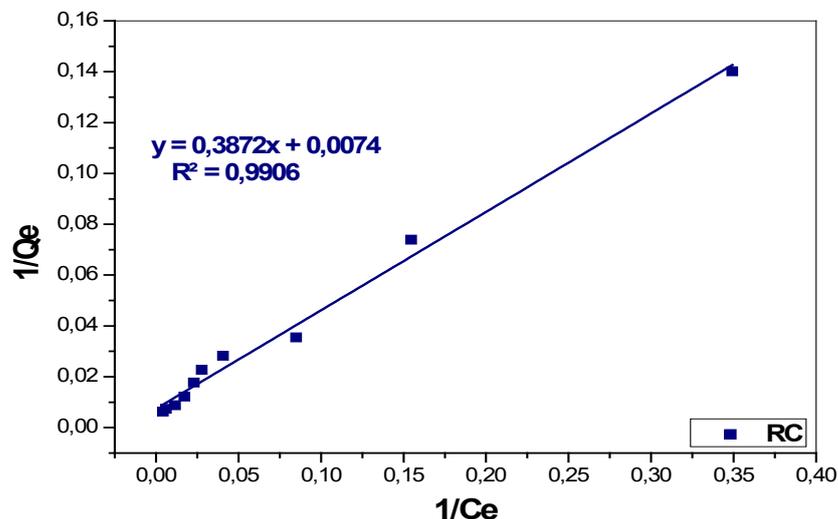


Figure V-11 : Linéarisation du modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les valeurs des paramètres du Langmuir sont résumées dans le **Tableau V-4**.

V.7.1.2 Modèle de Freundlich

D'après Freundlich, les molécules de l'adsorbat sont adsorbées dans la surface de l'adsorbant en multicouches. La représentation graphique $\ln q_e$ VS $\ln C_e$ nous permet de déterminer les paramètres de ce modèle tels que K_F et n . Les résultats issus de cette étude sont regroupés dans le **Tableau V-4**. La **Figure V-12** illustre la linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du RC sur CAP.

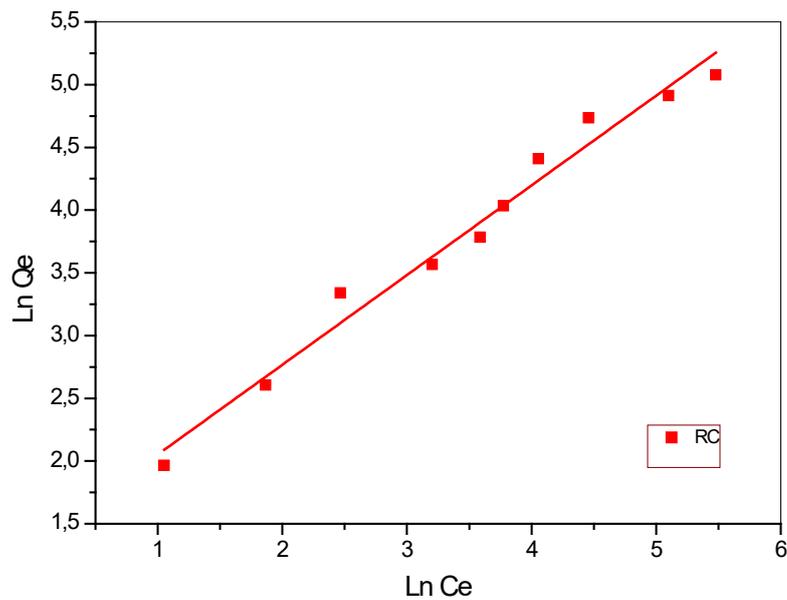


Figure V-12: Linéarisation du modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich.

V.7.1.3 Analyse des paramètres de l'isotherme d'adsorption

Le **Tableau V-4** résume l'ensemble des résultats obtenus à partir des modèles de Langmuir et Freundlich d'isotherme d'adsorption.

Tableau V-4 : Paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich du RC.

Modèle	Paramètres	
Langmuir	Q_m (mg/g)	135.1
	K_L (L/mg)	0.0191
	R^2	0.9906
Freundlich	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	3.8087
	n	1.3987
	R^2	0.9776

D'après le **Tableau V-4**, on peut noter que le charbon actif obéit au modèle Langmuir ($R^2=0.9906$) par rapport au modèle Freundlich ($R^2=0.9776$). Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption s'effectue en monocouche sur la surface de l'adsorption. La capacité maximale d'adsorption obtenue par le modèle de Langmuir est $Q_m = 135.1$ mg/g, tandis que la valeur de $n = 1.3987$ ($0 < n < 10$) indique que l'adsorption du RC par le CAP est favorable. S

Manda et al. ont étudiés l'adsorption du RC par un charbon actif et ont trouvés des résultats similaires [60].

V.8 Etude de l'effet du pH

L'effet du pH a été étudié pour une solution de RC 60 mg/g, une masse du charbon actif CAP 10 mg/L. Les résultats sont illustrés dans la **Figure V-13**. D'après ces résultats, on peut observer un taux d'élimination maximum (environ 98%) pour le $\text{pH} = 2$, suivi d'une diminution de la capacité d'adsorption du RC jusqu'à atteindre un palier plus au moins stable à partir du $\text{pH} = 4$. Cela peut être expliqué par le fait que lorsque pH de la solution est acide, la surface du charbon actif est chargée positivement, ce qui induit une forte attraction entre la surface du CAP et le colorant anionique RC qui chargé négativement. A noter que le pH_{PZC} du CAP est 10,1. Dans la littérature, il a été établi que caractère amorphe d'un matériau ne dépend pas uniquement des fonctions de surface, mais aussi de son point à charge nulle (pH_{PZC}). Wang S et al. ont établi que l'adsorption des molécules anioniques est favorisée à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ alors que l'adsorption des molécules cationiques est favorisée à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ [56].

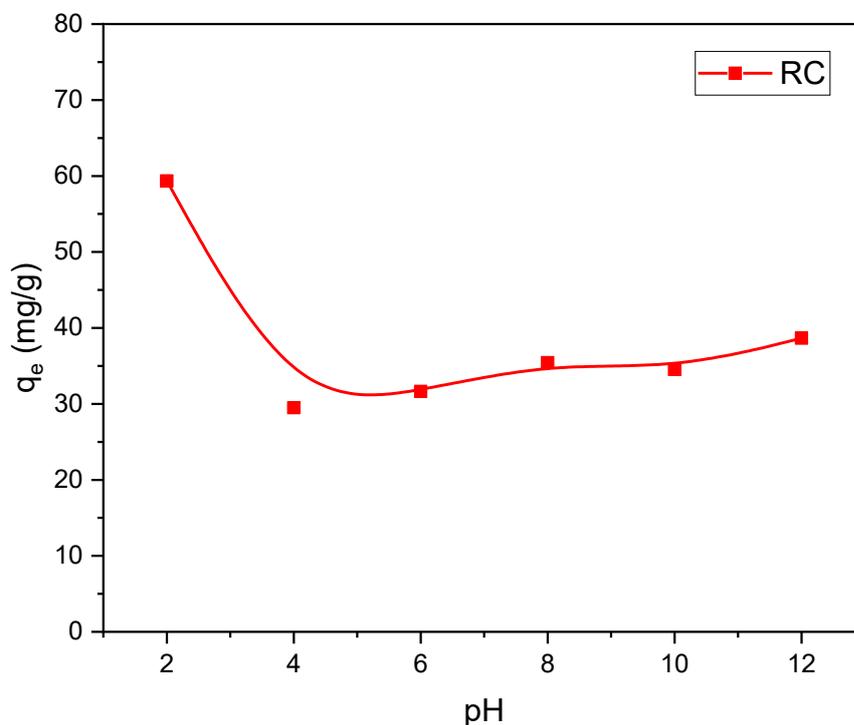


Figure V-13 : Effet du Ph la quantité adsorbée de RC.

VI.9 Etude de l'effet de la température

La Figure V-14 présente l'effet de température d'adsorption du rouge Congo RC pendant le temps d'équilibre (4 h) à trois températures : 20 °C et 30 °C et 40 °C.

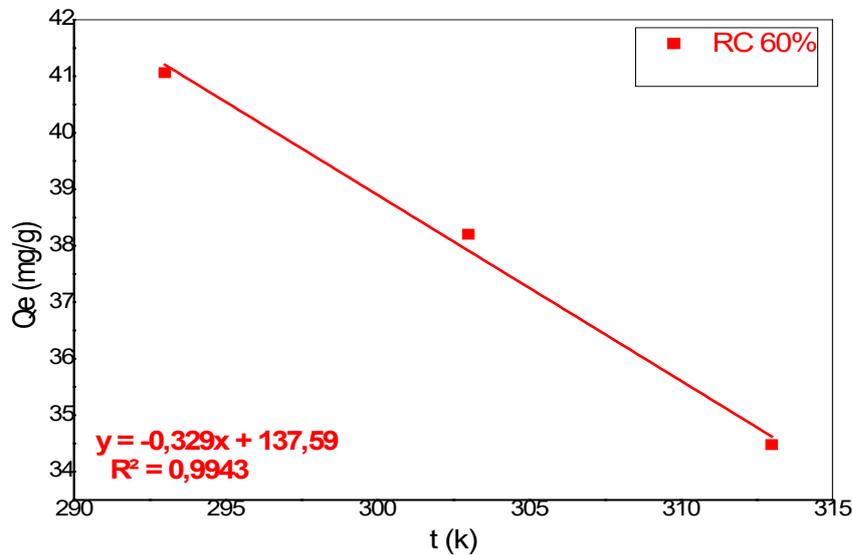


Figure V-14 : Effet de la température sur l'adsorption du colorant RC par le CA.

Selon l'analyse des résultats de la Figure V-14, il est observé que lorsque la température est de 20 à 40 °C, la quantité adsorbée diminue de 41,06 à 34,48 mg/g, ce qui suggère que le processus d'adsorption est exothermique.

V. 10 Etude thermodynamique

Le Tableau V-5 récapitule l'ensemble des résultats de l'étude thermodynamique. D'après ces résultats, on constate que le signe de (ΔH°) obtenu est négatif, ce qui signifie que nous sommes bien en présence d'un phénomène exothermique. La valeur négative de ΔS° indique passe d'un état aléatoire en surface à un état ordonné. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre (ΔG°) montrent que le processus d'adsorption est spontané [61].

Tableau V-5 :Les paramètres thermodynamique.

	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)			R^2
			298 K	308 K	318 K	
CAP	-18,00	-54,9	-1,909	-1,360	-0,811	0,994

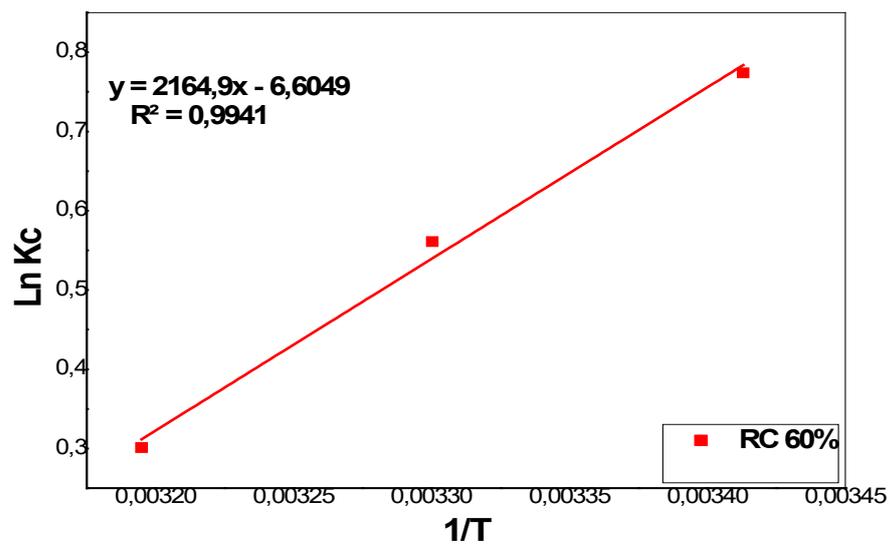


Figure V-15 : Etude thermodynamique.

C **onclusion**

Conclusion

Dans cette étude, il a été question d'établir un plan d'expérience à l'aide de la méthode de Box Bekenhen Disign (BBD). Trois variables masse d'adsorbant (mg), C (mg/L) et pH de la solution ont été sélectionnées afin de déterminer les conditions optimales. L'objectif global de ce mémoire est de tester les performances du charbon actif à basse des rachis depalmierCAP sur l'élimination du Rouge Congo en eau distillée.

Grâce à l'étude expérimentale, nous avons pu obtenir quelques éléments essentiels et importants en se basant sur les résultats principaux suivants :

- ✓ Le pH_{PZC} du CAP est égale à 10,1 ;
- ✓ Les conditions optimales obtenues par le plan d'expérience BBD sont : $m = 10$ mg, $C_0 = 90$ mg/L et $pH = 9,8$;
- ✓ L'adsorption du RC sur le CAP obéit au modèle de pseudo- second ordre;
- ✓ L'isotherme d'adsorption du RC par CAP est de type « L » ;
- ✓ Le modèle de Langmuir décrit parfaitement le procédé d'adsorption du RC par CAP ($R^2=0.9906$) ;
- ✓ La quantité maximale du RC adsorbée par CAP est estimée à 135,1 mg/g ;
- ✓ Le processus d'adsorption est exothermique.

Références

Références

- [1] K. Benaissa, P. V. M. Angel, R. C. M. Dlolores, D. Philippe, K. Abdellatif, and B. Mohammed, “Predicting initial erosion during the hole erosion test by using turbulent flow CFD simulation,” *Appl. Math. Model.*, vol. 36, no. 8, pp. 3359–3370, 2012.
- [2] Y. Bentahar, “Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l’adsorption de l’arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse.” Université Côte d’Azur (ComUE), 2016.
- [3] N. Y. Donkadokula, A. K. Kola, I. Naz, and D. Saroj, “A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques,” *Rev. Environ. Sci. bio/technology*, vol. 19, pp. 543–560, 2020.
- [4] H. A. Hasan and M. H. Muhammad, “A review of biological drinking water treatment technologies for contaminants removal from polluted water resources,” *J. Water Process Eng.*, vol. 33, p. 101035, 2020.
- [5] W. T. Vieira, M. B. de Farias, M. P. Spaolonzi, M. G. C. da Silva, and M. G. A. Vieira, “Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 4, pp. 1113–1143, 2020.
- [6] A. Giwa *et al.*, “Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 146, pp. 220–256, 2021.
- [7] M. A. Mohamed, “Réutilisation de fluides pour le traitement des sols contaminés par des hydrocarbures et des cations métalliques.” Université de Franche-Comté, 2014.
- [8] C. Garnier, “Etude chimique et microbiologique des exopolymères de boues activées: éléments de compréhension du fonctionnement des stations d’épuration.” Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.
- [9] S. Knani, “Contribution à l’étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d’adsorption. Modélisation par la physique statistique,” *Thèse Dr.*, 2007.
- [10] L.-M. Sun and F. Meunier, “Adsorption: aspects théoriques,” *Tech. l’ingénieur. Technol. l’eau*, vol. 2, no. J2730, 2003.
- [11] R. Calvet, M. Tercé, and J. C. Arvieu, “Mise au point bibliographique-

Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants,” in *Annales Agronomiques*, 1980, pp. 385–427.

[12] A. Didion, R. Gadiou, and C. Vix-Guterl, “L’adsorption d’hydrogène dans les matériaux carbonés: une comparaison entre carbones activés et carbones nanostructurés”.

[13] M. M. Dubinin, “A study of the porous structure of active carbons using a variety of methods,” *Q. Rev. Chem. Soc.*, vol. 9, no. 2, pp. 101–114, 1955.

[14] H. BOULKRAH, “Etude comparative de l’adsorption des ions plomb sur différents adsorbants,” 1955.

[15] F. Bouchemal and S. Achour, “Essais d’adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre,” *LARHYSS J. P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, no. 6, 2007.

[16] N. CHENNA, “Elaboration de biomatériaux encapsulés (boue de STEP-alginate): Application pour la biosorption d’un colorant.” Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, 2021.

[17] P. Rannou, C. Ferrari, K. Rages, M. Roos-Serote, and M. Cabane, “Characterization of aerosols in the detached haze layer of Titan,” *Icarus*, vol. 147, no. 1, pp. 267–281, 2000.

[18] M. L. Sekirifa and M. Hadj-Mahammed, “Etude comparative de la capacité adsorbante d’un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial,” *Sci. Technol. B, Sci. l’ingénieur*, pp. 55–59, 2005.

[19] A. Berez, “Dépollution par l’argile naturelle d’effluents teinturiers: étude expérimentale et modélisation du processus d’adsorption/désorption en réacteur fermé et colonne de percolation.” Université de Strasbourg; Université de Carthage (Tunisie), 2015.

[20] K. Enayatzamir, H. A. Alikhani, B. Yakhchali, F. Tabandeh, and S. Rodríguez-Couto, “Decolouration of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* immobilised into alginate beads,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 17, pp. 145–153, 2010.

[21] C. H. Giles, “Studies in adsorption: Part X1. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids,” *J. chem. Soc.*, vol. 111, pp. 3973–3993, 1960.

[22] A. Proctor and J. F. Toro-Vazquez, “The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, pp. 1627–1633, 1996.

- [23] S. Sohn and D. Kim, "Modification of Langmuir isotherm in solution systems—definition and utilization of concentration dependent factor," *Chemosphere*, vol. 58, no. 1, pp. 115–123, 2005.
- [24] Y. Huang, "Comments on using of 'pseudo-first-order kinetic model'[Sci. Total Environ. 750 (2021) 142370, 750 (2021) 141498, 761 (2021) 143229]," *Sci. Total Environ.*, vol. 826, p. 154291, 2022.
- [25] J.-P. Simonin, "On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics," *Chem. Eng. J.*, vol. 300, pp. 254–263, 2016.
- [26] P. Girods, A. Dufour, Y. Rogaume, C. Rogaume, and A. Zoulalian, "Comparison of gasification and pyrolysis of thermal pre-treated wood board waste," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 171–183, 2009.
- [27] F. Bouhamed, Z. Elouear, and J. Bouzid, "Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 43, no. 5, pp. 741–749, 2012.
- [28] Z. Kecira, O. Benturki, A. Benturki, M. Daoud, and P. Girods, "High adsorption capacity of nitrobenzene from aqueous solution using activated carbons prepared from vegetable waste," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 39, no. 6, p. e13463, 2020.
- [29] P. J. F. Harris, Z. Liu, and K. Suenaga, "Imaging the atomic structure of activated carbon," *J. Phys. Condens. matter*, vol. 20, no. 36, p. 362201, 2008.
- [30] L. Jinyan, "Étude comparative sur les charbons actifs," *ECOLENATIONALE DU GENIERURAL DES EAUX DES FORETS ENGREF*, 2005.
- [31] R. BENAMOR and N. el I. NEDJAA, "Étude de l'effet de la réactivation par voie chimique d'un charbon active commercial-Application environnementale." Université KASDI-MERBAH Ouargla.
- [32] A. Bagreev and T. J. Bandosz, "On the mechanism of hydrogen sulfide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 530–538, 2005.
- [33] Y.-J. Zhang, Z.-J. Xing, Z.-K. Duan, M. Li, and Y. Wang, "Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 315, pp. 279–286, 2014.
- [34] D. KHERBOUCHE, "Contribution à la valorisation énergétique de la

biomasse.” 2011.

[35] M. Daoud, O. Benturki, P. Girods, A. Donnot, and S. Fontana, “Adsorption ability of activated carbons from Phoenix dactylifera rachis and Ziziphus jujube stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater,” *Microchem. J.*, vol. 148, pp. 493–502, 2019.

[36] H. Moussounda Boundzanga, “Valorisation de la biomasse pour l’élaboration de carbones activés et le développement de dispositifs d’élimination et de détection de nitrates en milieu aqueux.” Orléans, 2020.

[37] F. Villacañas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, and J. L. Figueiredo, “Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 293, no. 1, pp. 128–136, 2006.

[38] R. C. Bansal and J.-B. Donnet, “Surface groups on carbon blacks,” in *Carbon black*, Routledge, 2018, pp. 175–220.

[39] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, “Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review,” *Renew. Sustain. energy Rev.*, vol. 11, no. 9, pp. 1966–2005, 2007.

[40] M. M. Dubinin, “Absorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures,” 1979.

[41] I. Velo-Gala, J. J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, and J. Rivera-Utrilla, “Surface modifications of activated carbon by gamma irradiation,” *Carbon N. Y.*, vol. 67, pp. 236–249, 2014.

[42] L. Khezami, *Production du charbon actif et son application en traitement des eaux: Production et caractérisation des charbons actifs à partir du bois et autres déchets végétaux: application en traitement des eaux.* Éditions universitaire européenne, 2010.

[43] S. Khan and A. Malik, “Environmental and health effects of textile industry wastewater,” *Environ. Deterior. Hum. Heal. Nat. Anthropog. Determ.*, pp. 55–71, 2014.

[44] H. Ben Mansour, O. Boughzala, Dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement,” *Rev. des Sci. l’eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011.

[45] S. Hammami, “Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels.” Université de

Marne la Vallée, 2008.

- [46] N. Azbar, T. Yonar, and K. Kestioglu, “Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent,” *Chemosphere*, vol. 55, no. 1, pp. 35–43, 2004.
- [47] S. MOUMENINE, “Elimination de polluants des eaux d’usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant,” *Mémoire d’ingénieur en Chim. Univ. Tlemcen*, 2011.
- [48] E. G. Solozhenko, N. M. Soboleva, and V. V. Goncharuk, “Decolourization of azodye solutions by Fenton’s oxidation,” *Water Res.*, vol. 29, no. 9, pp. 2206–2210, 1995.
- [49] E. Errais, “Réactivité de surface d’argiles naturelles: Etude de l’adsorption de colorants anioniques.” Strasbourg, 2011.
- [50] B. Rekik, A. Ben Gara, H. Rouissi, F. Barka, A. Grami, and Z. Khaldi, “Performances de croissance des agneaux de la race D’man dans les oasis Tunisiennes,” *Livest. Res. Rural Dev.*, vol. 20, no. 10, p. 162, 2008.
- [51] S. Saaidia, “Dégradation d’un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage.” Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar-Annaba, 2018.
- [52] O. B. Insaf, “Etude de l’élimination des colorants en solution sur charbon actif issu du broyage cryogénique des pneus usagés.” Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (USTHB), 2012.
- [53] M. N. Crepy, “Dermatoses professionnelles aux colorants,” *Doc. pour le médecin du Trav.*, no. 100, pp. 565–576, 2004.
- [54] M. Daoud, O. Benturki, S. Fontana, Y. Rogaume, and P. Girods, “Energy and matter balance of process of activated carbon production from Algerian agricultural wastes: Date palm rachis and jujube stones,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 11, pp. 1537–1554, 2021.
- [55] S. Jain *et al.*, “B4: Experience with a globally-deployed software defined WAN,” *ACM SIGCOMM Comput. Commun. Rev.*, vol. 43, no. 4, pp. 3–14, 2013.
- [56] S. Wang, Z. H. Zhu, A. Coomes, F. Haghseresht, and G. Q. Lu, “The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 284, no. 2, pp. 440–446, 2005.

- [57] M. Danish, W. A. Khanday, R. Hashim, N. S. B. Sulaiman, M. N. Akhtar, and M. Nizami, "Application of optimized large surface area date stone (*Phoenix dactylifera*) activated carbon for rhodamin B removal from aqueous solution: Box-Behnken design approach," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 139, pp. 280–290, 2017.
- [58] J. Segurola, N. S. Allen, M. Edge, and A. Mc Mahon, "Design of eutectic photoinitiator blends for UV/visible curable acrylated printing inks and coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 37, no. 1–2, pp. 23–37, 1999.
- [59] B. Gulen and P. Demircivi, "Adsorption properties of flouroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2: 1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design," *J. Mol. Struct.*, vol. 1206, p. 127659, 2020.
- [60] S. Mandal, J. Calderon, S. B. Marpu, M. A. Omary, and S. Q. Shi, "Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies," *J. Contam. Hydrol.*, vol. 243, p. 103869, 2021.
- [61] R. A. Aftab *et al.*, "Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon derived from waste black cardamom peels and machine learning modeling," *Alexandria Eng. J.*, vol. 71, pp. 355–369, 2023.

Annexe

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

Faculté des sciences et
Technologie
Département génie
des procédés

جامعة غرداية



كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

Université de Ghardaïa

Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Le président de jury	Dr. BOURAS Hadj Daoud	
Examineur 1	Dr. HELLALI Naima	
Examineur 2	Dr. AOUF Mohammed	
Encadrant	Dr. DAOUD Mounir	

Soussigne Dr : BOURAS Hadj Daoud

Président de jury des étudiantes : ABCIR Faffa et HAMIDA Amira

Filière : Génie des procédés ; Spécialité : Génie chimique

Thème : Etude expérimentale de l'élimination d'un polluant issu de l'industrie.

Application d'une approche statistique.

Autorise-les étudiantes mentionnées ci-dessus à imprimer et déposer leur manuscrit final au niveau du département.

Ghardaïa le : 25/06/2024

Le président de jury

Le chef de département