

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

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Centre Universitaire AbdelhafidBoussouf -Mila

Institut des Sciences et de Technologie

Département de Sciences et Technologie



N°Ref :.....

Projet de Fin d'Etude préparé En vue de l'obtention du diplôme

de MASTER

Spécialité :Hydraulique Urbaine

Absorption des eaux colorées sur charbon actif

Réalisé par :

- HARAT Hocine
- BOURIHANE Mohammed amine

Soutenu devant le jury :

M. KABLOUTI. M
M. YAHIAOUI. K
Mem AMIMOUR. M

Président
Examineur
Promoteur

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Grace à dieu vers lequel vont toutes les langues ce travail s'est accompli.

Grace à Dieu, on a l'honneur d'inscrire ici un immense remerciement à nos parents.

*Et nous tenons à remercier notre encadreur **Dr. AMIMOUR MOUNA**, qu'elle trouve ici nos sincères gratitude et nos profondes reconnaissances pour tous les efforts qu'elle a déployé dans cette œuvre.*

Nous remercions également tous les ingénieurs de l'ITGC de Sétif pour leurs aides au Cours d'élaboration de l'essai.

J'associe aussi à mes remerciements tous mes amis et collègues pour leur précieuse collaboration.

Sans oublier nos remerciements à tous les membres du jury,

Enfin à tous ceux qui ont de près ou de loin contribué à la réalisation de ce travail et ont été soucieux de notre réussite.

SOMMAIRE

Dédicace

Remerciements

INTRODUCTION GENERALE..... 01

PARTIE THEOIQUE

I.1.PARTIE THEOIQUE..... 03

Introduction..... 03

I.1. L' ADSORPTION..... 03

I.1.1. Définition de l'adsorption..... 03

I.1.2. Les adsorbants..... 04

I.1.2.1.Principaux types d'adsorbants..... 04

I.1.2.2. Les propriétés des adsorbants..... 05

a. Structure poreuse..... 05

b. La surface spécifique..... 05

I.1.3. Nature de l'adsorption..... 06

a. L'adsorption physique (ou physisorption)..... 06

b. L'adsorption chimique (ou chimisorption)..... 06

I.1.4.Cinétique d'adsorption..... 07

I.1.5. Facteurs influençant l'adsorption..... 08

a. la surface spécifique..... 08

b. nature de l'adsorbant..... 08

c. nature de l'adsorbat..... 08

d. Les conditions opératoires..... 09

I.1.6. Modélisation des isothermes d'adsorption..... 09

a. Modèle de Langmuir..... 09

b. Modèle de Freundlich..... 10

c. Modèle de Langmuir-Freundlich..... 11

d. Modèle de Redlich-Peterson..... 11

I.2. LE CHARBON ACTIF..... 12

I.2.1. Production et activation du charbon..... 12

I.2.1.1. La carbonisation..... 12

I.2.1.2. L'activation..... 13

I.2.3. Structure interne du charbon actif..... 14

I.3. LES COLORANTS..... 16

I.3.1. Généralités..... 16

I.3.2. Classification des colorants.....	17
I.3.2.1. Classification technologique ou (appellation usuelle).....	17
I.3.2.2. Classification technique.....	17
a. Les colorants naturels.....	17
b. Les colorants synthétiques.....	18
I.3.2.3. Classification chimique.....	19
a. Les Colorants azoïques.....	19
b. Les colorants anthraquinoniques.....	19
c. Les Colorants au soufre.....	20
d. Les colorants d'alambic.....	20
e. Les colorants de Phtalocyanine.....	20
f. Les colorants quinoléiques.....	21
g. Colorants indigoïdes.....	21
h. Les colorants xanthènes.....	22
i. Les colorants nitrés et nitrosés.....	22
PARTIE EXPERIMENTALE	
II.1.PARTIE EXPERIMENTALE.....	23
II.1.1.Préparation du charbon actif.....	23
II.1.2. Les colorants utilisés.....	24
II.1.3. Dispositif expérimental.....	26
II.1.4. Procédure expérimentale.....	26
II.1.5. Préparation des solutions.....	26
II.2. résultats et discussions.....	28
II.2.1. Etude de l'adsorption.....	28
II.2.1.1. L'étude cinétique.....	29
II.2.1.2. étude de l'effet de la masse de charbon.....	30
II.2.1.3. l'étude de l'effet de concentration de colorant.....	32
II.2.2. Isotherme d'adsorption.....	33
II.2.3. Modélisation de l'adsorption.....	34
a. Modèle de Langmuir.....	34
b. Model de Freundlich.....	37
CONCLUSION GENERALE.....	41

La liste des Figure

Figure I.1.1: Représentation schématique des différents types de pores.....	05
Figure I.1.2: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant..	06
Figure I.1.3 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un grain	07
Figure I.2.1: diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.....	14
Figure I.2.2 : Une feuille de graphène.....	15
Figure I.2.3 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif.....	15
Figure I.3.1: Structure d'un colorant azoïque.....	19
Figure I.3.2: Structure d'une colorante anthraquinone.....	20
Figure I.3.3 : structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.....	21
Figure I.3.4: structure de l'indigo.....	21
Figure I.3.5 : Structure d'un colorant xanthène.....	22
Figure I.3.6: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.....	22
Figure II.1: le four (Wise therm).....	23
Figure II.2 : courbe d'étalonnage de RC.....	27
Figure II.3 : courbe d'étalonnage de BM.....	27
Figure II.4 : la courbe de cinétique d'adsorption des colorants	26
Figure II.5 : la courbe d'évolution du pourcentage d'élimination en fonction des rapports du charbon actif.....	30
Figure II.6: Isotherme d'adsorption du Rouge Congo sur le Charbon Actif.....	32
Figure II.7: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur le Charbon Actif.....	33
Figure.8 : Modèle linéaire de Langmuir pour le Rouge Congo sur le Charbon Actif	35
Figure II.9: Modèle linéaire de Langmuir pour le Bleu de Méthylène sur le Charbon Actif.....	36
Figure II.10: Modèle linéaire de Freundlich pour le Rouge Congo sur le Charbon Actif	37
Figure II.11 : Modèle linéaire de Freundlich pour le Bleu de Méthylène sur le Charbon	38

La liste des Tableau

Tableau I.1.1: caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	04
Tableau I.3.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	16
Tableau II.1 : représente principale caractéristique physico-chimique de RC.....	24
Tableau II.2 : représente principale caractéristique physico-chimique de MB.....	25
Tableau II.3 : résultats d'absorbance UV de RC.....	27
Tableau II.4 : résultats d'absorbance UV de BM.....	27
Tableau II.5: résultats d'étude cinétique de RC.....	29
Tableau II.6: résultats d'étude cinétique de BM.....	29
Tableau II.7: résultats d'étude de l'effet de masse de charbon de RC.....	30
Tableau II.8: résultats d'étude de l'effet de masse de charbon de BM.....	30
Tableau II.9: résultats d'étude de l'effet de concentration de charbon de RC.....	32
Tableau II.10: résultats d'étude de l'effet de concentration de charbon de BM.....	33
Tableau II.11 : les résultats de l'isotherme de RC.....	34
Tableau II.12 : les résultats de l'isotherme de BM.....	34
Tableau II.13 : les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich des deux colorants.....	39

ملخص:

من بين الصناعات التي تستهلك كميات كبيرة من المياه، تأتي صناعة النسيج على رأس القائمة، التي تعد مصدرا رئيسيا لتلوث المياه. حيث أن المياه التي يتم تصريفها من قبل مصانع النسيج تحتوي بشكل كبي على الأصباغ، التي تكون غير قابلة للتحلل ، مما يجعل العلاج البيولوجي أمرًا صعب التطبيق. لذلك من الضروري العثور على تقنيات أكثر كفاءة و بأقل تكلفة.

في هذا العمل قمنا بتحضير كربون نشط انطلاقا من بقايا طبيعية متمثلة في مخاريط الصنوبر ، و هي فيرة ورخيصة، لتطبيقه في إزالة صبغين عن طريق الادمصاص ، أحمر الكونغو و أزرق الميثيلين ، المنحلة في الماء.

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن الكربون النشط المحضر من مخاريط الصنوبر يمكن أن يكون مفيدا جدا في معالجة المياه الملوثة بالمنتجات العضوية.

الكلمات المفتاحية : الكربون النشط، مخروط الصنوبر، الإدمصاص ، الصبغ، أحمر الكونغو، الأزرق الميثيلينين.

ABSTRACT

Among the industries that consume large quantities of water, we find at the top of the list, the textile industry, which is a major source of water pollution. Water discharged by textile factories is highly concentrated in dyes, sometimes non-degradable or not sufficiently degradable, making biological treatments difficult to apply. So it is necessary to find important efficiency techniques and with a not very high cost.

The objective of this work is the valorization of a natural residue, very abundant and inexpensive, and its application in the adsorption elimination of two dyes, the congo red and the methylene blue, contained in the water. This experienced natural waste is pine cones.

The results obtained show that activated carbon prepared from pine cones can be very useful in the treatment of water contaminated by organic products.

Key words: activated carbon, pine cone, adsorption, dye, Congo red, methylene blue.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement, sont de nature organique, tels que, les détergents (phénol) et les colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile et de nature métallique tels que le cuivre, le zinc, le cobalt, le fer, ou enfin, d'autres éléments tels que, le mercure, le plomb ou le chrome. Ces polluants constituent donc, une source de dégradation de l'environnement à cause de leurs biodégradabilités et leur haute réactivité [1]

L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils sont dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés [2,3] donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, alors il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une méthode de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Actuellement la préoccupation première, est celle des rejets aqueux de colorants textiles qui sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [4].

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [5].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [6]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponibles localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir de sources naturelles, ces dernières

INTRODUCTION GENERALE

années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : peau de pomme [7], les noyaux des dattes [6], les noyaux d'olives [8,9], les noyaux de pêche [10], les épis de maïs [11], les grains de café [12] et le marc de café [13,14], les déchets de thé [15], la bagasse [16], la coquille de noix de coco [17] et les noyaux d'abricot [18] avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial [19].

Dans ce contexte, notre travail porte sur l'élimination des colorants (le rouge congo et le bleu de méthylène) par adsorption sur un charbon actif des déchets naturels (cône de pin).

Ce mémoire comporte deux parties :

La première partie, est consacrée à une étude bibliographique, où nous avons donné un bref rappel sur l'adsorption, le charbon actif et les colorants.

La deuxième partie, comporte le protocole opératoire et la méthode d'analyse employée, les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude ainsi que quelques perspectives seront présentées en fin de ce manuscrit.

I.1.PARTIE THEOIQUE

Introduction

L'adsorption, est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination des colorants dans les réseaux des eaux usées. Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, sont relativement chers et par conséquent ces matériaux sont peu accessibles à grande échelle. Au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en ce qui a trait à leur utilisation en traitement d'eaux, a constitué un important sujet de recherche. En effet, d'énormes quantités de déchets sont généralement disponibles au niveau des exploitations agricoles et des installations agro-industrielles de nombreux pays, où notamment *les résidus de l'agriculture* représentent une part importante.

I.1. L'ADSORPTION

I.1.1. Définition

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou azeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide.

Le terme adsorption à été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [20]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

PARTIE THEORIQUE

I.1.2. Les adsorbants

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A coté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [21]. Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [22].

I.1.2.1. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau I.1.1

Tableau I.1.1: caractéristiques des principaux adsorbants industriels [23].

adsorbant	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbonactif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Aluminesactivées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.1.2.2. Les propriétés des adsorbants

a. Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide.

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes (**Figure I.1.1**):

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm;
- mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm;
- macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

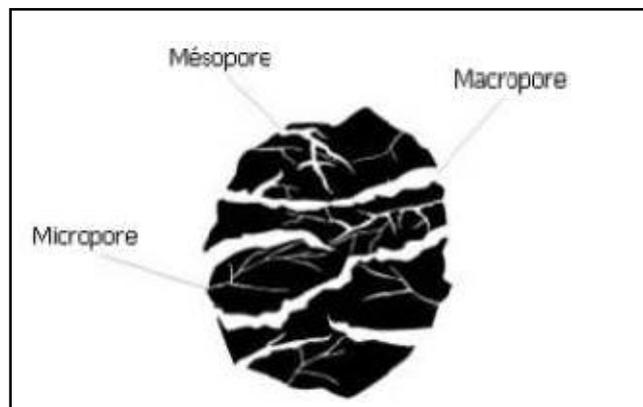


Figure I.1.1: Représentation schématique des différents types de pores.

b. La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant **Figure I.1.2**.

La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

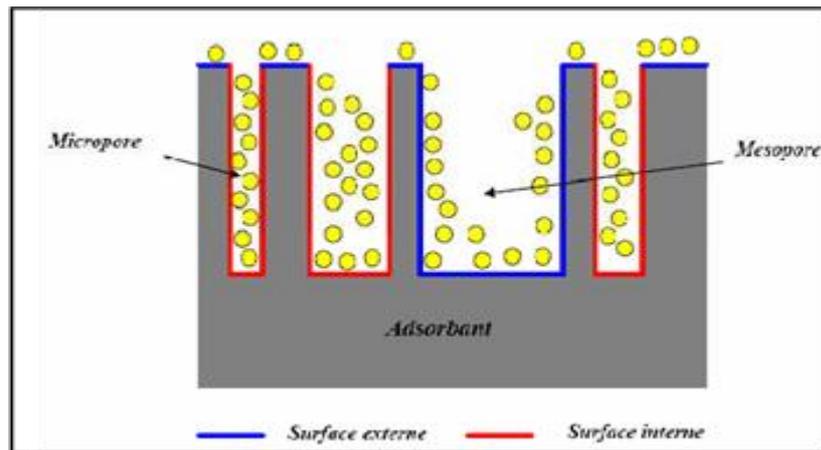


Figure I.1.2: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [24].

I.1.3. Nature de l'adsorption :

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface de l'adsorbant. On distingue deux types d'adsorption :

a. L'adsorption physique (ou physisorption)

Lorsque les liaisons qui s'exercent entre la surface des solides et les molécules adsorbées sont de nature électrostatique (type Van der Waals ou liaisons hydrogène), l'adsorption est dite physique. Elle est alors abrégée à physisorption. L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol. L'adsorption physique ne peut pas expliquer la totalité des phénomènes de fixation. En effet PURI [25] l'a bien montré lors de l'adsorption du phénol et du paranitrophénol sur charbon actif.

b. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels de l'adsorbant et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attraction élevées. D'après WEBER [26], l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intraparticulaire de charbon.

I.1.4. Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [27](figure I.1.3).

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3. Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées de long des surfaces de part à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

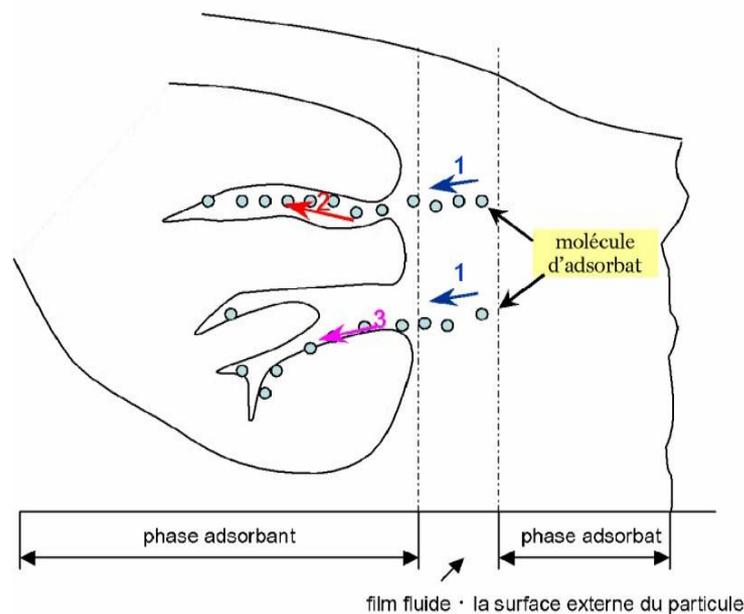


Figure I.1.3 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :
1-diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface

I.1.5. Facteurs influençant l'adsorption

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

a. la surface spécifique :

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

- **la taille des particules :** plus la poudre est fine, plus la surface spécifique est élevée et plus la capacité d'adsorption est grande.
- **La texture de l'adsorbant :** la texture est principalement déterminée par la porosité (plus le solide est poreux, plus la surface spécifique est élevée et plus la capacité d'adsorption est grande), ainsi le nombre et le diamètre des pores (plus le diamètre moyen des pores est petit, plus la surface spécifique est élevée et plus la capacité d'adsorption est grande).

b. nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

c. nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de

PARTIE THEORIQUE

l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

d. Les conditions opératoires :

La température, la masse de l'adsorbant, la pression du gaz ou la concentration d'une solution, le pH...ect

I.1.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à trois paramètres. Nous avons plusieurs modèles tels que le modèle de Redlich-Peterson et le modèle de Langmuir-Freundlich. Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas suivant que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient R^2 ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

a. Modèle de Langmuir [28].

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} k_l C_e}{1 + k_l C_e}$$

PARTIE THEORIQUE

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l)

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

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

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_e} C_e + \frac{1}{q_{max}k_l}$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{max}k_l}$

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L défini par [29]

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_l C_0)}$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat.

Si $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible ; si $(0 < R_L < 1)$ alors elle est favorable, si $(R_L = 1)$ elle est linéaire et si $(R_L > 1)$ elle est défavorable.

b. Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich [30] est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes

$$q_e = k_f C_e^{1/n_f}$$

Où :

q_e, C_e : ont les mêmes définitions que ci-dessus.

K_f, n_f : des constantes de Freundlich, K_f est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, n_f représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

PARTIE THEORIQUE

Si $n_f = 1$ adsorption linéaire, si $n_f < 1$ adsorption chimique et si $n_f > 1$ adsorption physique est favorable [31].

Les paramètres K_f et n_f sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\ln q_e = f(\ln C_e)$. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$$

c. Modèle de Langmuir-Freundlich [32].

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et de Freundlich en même temps. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut être écrite comme:

$$q_e = \frac{q_{mlf} (K_{lf} C_e)^{mlf}}{1 + (K_{lf} C_e)^{mlf}}$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L), q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g), q_{mlf} : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g), K_{lf} : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

m_{lf} : paramètre d'hétérogénéité, varie entre 0 et 1.

d. Modèle de Redlich-Peterson [33].

L'isotherme de Redlich -Peterson contient trois constantes A, B et g et implique une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich. Il peut être décrit par l'équation non linéaire suivante:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}$$

Où :

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

A, B et g sont les constants de Redlich-Peterson, g doit fluctuer entre zéro et un, il peut caractériser l'isotherme comme suit:

PARTIE THEORIQUE

Si $g = 1$ l'isotherme est de Langmuir, si $g = 0$ l'isotherme est de Freundlich. Les trois constantes A, B et g peuvent être évaluées à partir de l'équation non linéaire.

I.2. LE CHARBON ACTIF

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [34] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [35]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...ect). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [36]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [35], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

I.2.1. Production et activation du charbon

I.2.1.1. La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [37]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une

structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé.[36]

I.2.1.2. L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [35]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau [38, 35]. La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [39], et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [23,40]. En générale l'activation physique a été opérée à une température élevée et à un temps d'activation très longue. [41]

Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4)) influence sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant [35]. Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production des composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement [42]. Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses. **La Figure I.2.1** représente le processus de la production du charbon actif. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (Types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption.

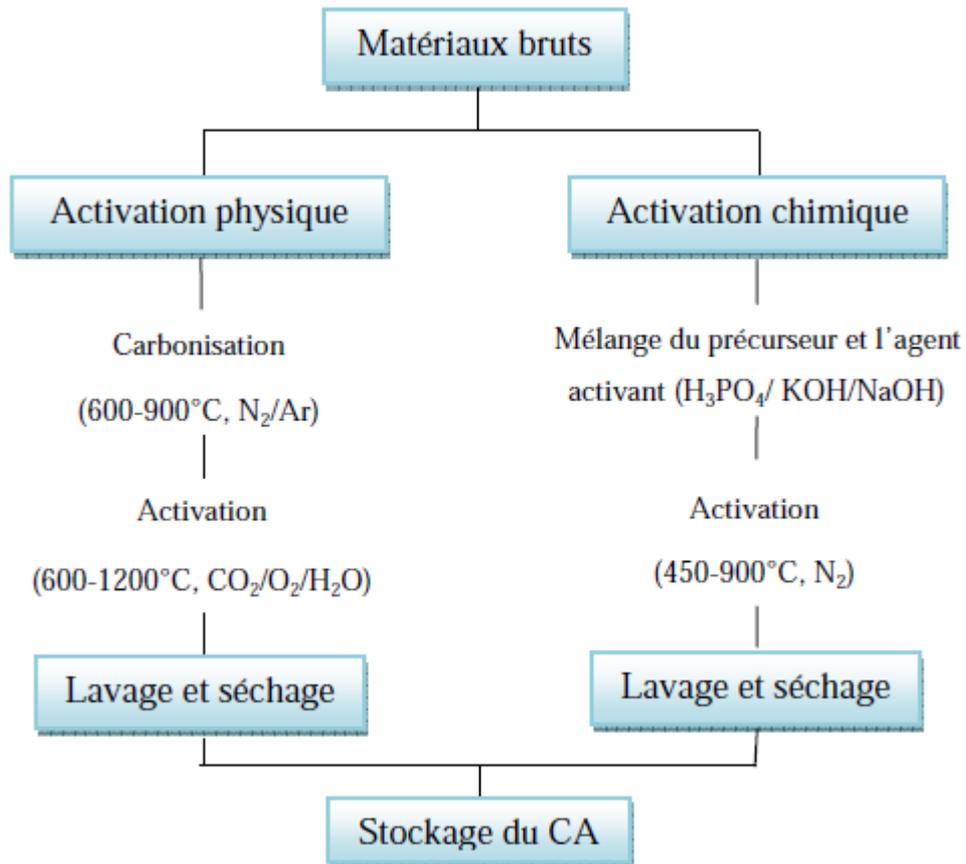


Figure I.2.1: diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif [41]

I.2.3. Structure interne du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène.

Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (**Figure I.2.2**). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés *pores*, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (**Figure I.2.3**).

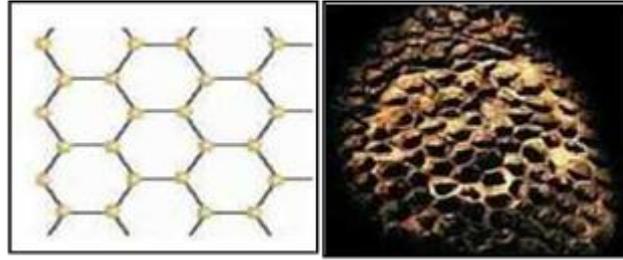


Figure I.2.2 : Une feuille de graphène.

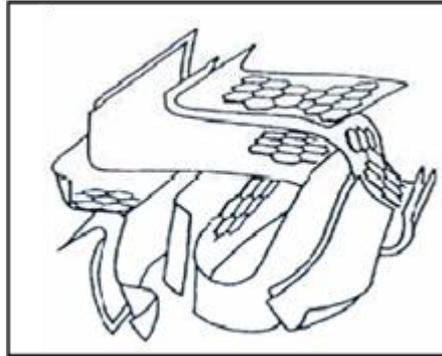


Figure I.2.3: Représentation schématique des microstructures du charbon actif [34].

I.3. LES COLORANTS

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

I.3.1. Généralités

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [43]. Le **tableau I.3.1** donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [44].

Tableau I.3.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes[43].

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

I.3.2. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.3.2.1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

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

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

I.3.2.2. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [45]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse:

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

a. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

b. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [46]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [47].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red(rouge); Y = yellow (jaune) ou G= green (vert); B = blue (bleu) ; 2B= more blue (bleu foncé), etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [48].

PARTIE THEORIQUE

I.3.2.3. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau I.3.1)

a. Les Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. Le groupement chromophore ($-N=N-$) a été découvert par P. Griess en 1858 [49]. Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques. Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques.

Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [50,51]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [51]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [52].

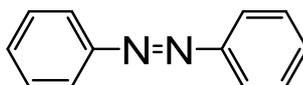


Figure I.3.1: Structure d'un colorant azoïque

b. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe

PARTIE THEORIQUE

chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [53].

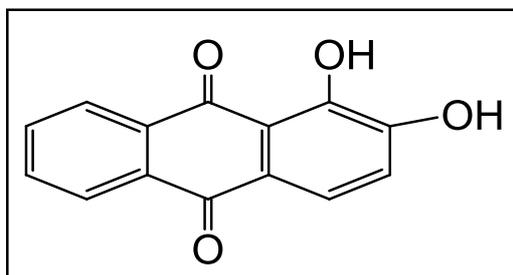


Figure I.3.2: Structure d'une colorante anthraquinone

c. Les Colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [53].

d. Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [54].

e. Les colorants de Phtalocyanine

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [53]

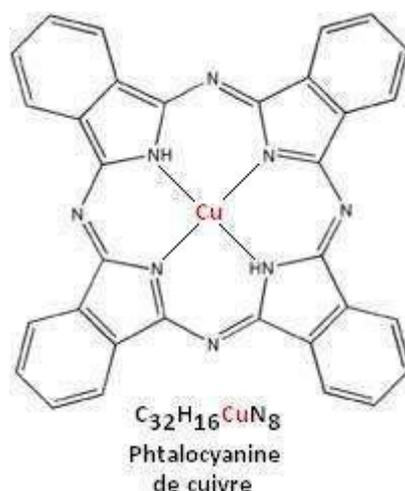


Figure I.3.3 : structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.

f. Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quilonéine et n-quilondiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [54]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

g. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [55]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

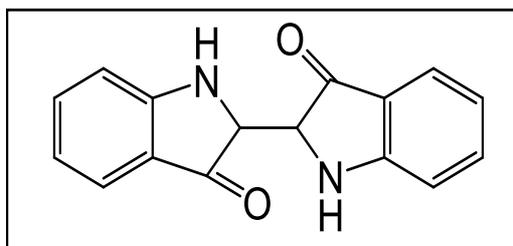


Figure I.3.4: structure de l'indigo

(2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one)

PARTIE THEORIQUE

h. Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [56,57]

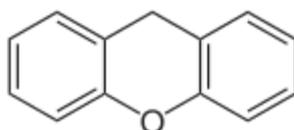


Figure I.3.5 : Structure d'un colorant xanthène.

i. Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

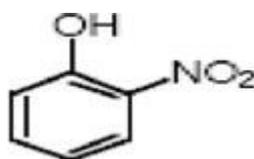


Figure I.3.6: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé

II.1.PARTIE EXPERIMENTALE

Le matériau utilisé dans cette étude est un déchet naturel (les cônes des pins), collecté dans la région de Ferdjioua (Wilaya de Mila) au mois d'Avril.

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long des processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux.

II.1.1.Préparation du charbon actif :

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

Etape de calcination ou carbonisation, est étape nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé qui est la première étape pour faire du charbon actif. Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique : c'est une matière qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par de la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques. Pour cela, on chauffe à haute température (300°C) dans un four rotatif ou vertical.

Dans ce travail, nous avons fait que la calcination, comme une première étape dans notre étude de ce charbon, et nous avons préparé notre matériau selon les étapes suivantes :

- Lavage : les cônes de pin écrasés lavés avec l'eau de robinet plusieurs fois, puis rincés avec l'eau distillée. Enfin, séchés à l'air libre une nuit et on leur fait subir un séchage à 90°C pendant 1h.
- Broyage et tamisage.
- **Carbonisation** : La carbonisation de la poudre obtenue se fait à une température de 300 °C dans un four (Wise therm) pendant 30 min.



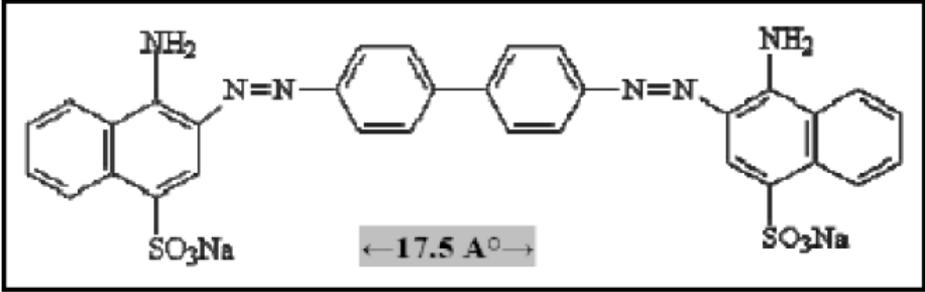
Figure II.1: le four (Wise therm)

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS ET DISCUSSION

II.1.2. Les colorants utilisés :

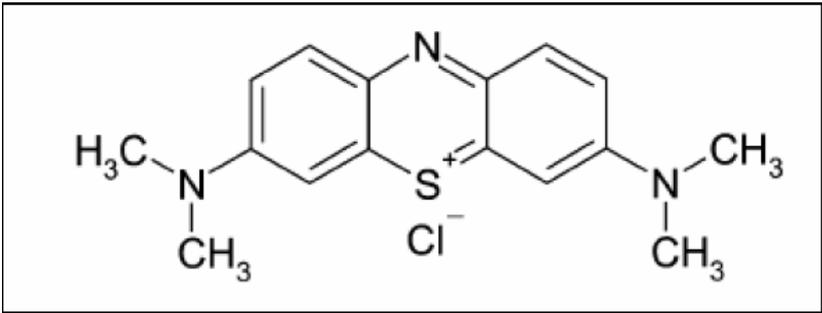
Le choix des colorants étudiés RC (le rouge congo) et BM (le bleu de méthylène) répond aux critères suivants : leurs solubilités élevée dans l'eau . l'analyse simple et rapide par spectrophotomètre dans le visible dans un but de comparaison de leur adsorption. Les colorants ont été choisis différemment au point de vue structure. Le BM cationique et le RC diazoïque neutre. Ainsi que la taille de la molécule de RC et plus grande que celle de BM. Les tableaux ci-dessous (tableau II.1 et II.2) représentent respectivement les principales caractéristiques physico-chimiques de deux colorants RC et BM.

Tableau II.1 : représente principale caractéristique physico-chimique de RC

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorant directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	The sodium Salt of benzidinediazo – bis -1-naphthylamine -4- sulfonic acid
Masse molaire	696.66 g/mol
Dimension	17.5×5.0×2.8
λ_{max}	500 nm
Structure	

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau II.2 : représente principale caractéristique physico-chimique de MB

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
Masse molaire	320 g/mol
Dimension (A°)	15 (diamètre)
λ_{\max}	665 nm
Structure	

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS ET DISCUSSION

II.1.3. Dispositif expérimental :

Les expériences se sont déroulées en "batch method" à température ambiante et sous une agitation magnétique pour assurer un meilleur contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, en évitant toute décantation de l'adsorbant.

II.1.4. Procédure expérimentale :

- Préparation des solutions mères de concentration égale à 100 mg/l des deux colorants (le rouge de congo et le bleu de méthylène).
- Introduction dans des béchers étiquetés d'un rapport de l'adsorbant de 1 g/l et l'ajout d'une solution de colorant de concentration de 100 mg/l (de RC ou de BM), pour l'étude cinétique.
- Introduction dans des béchers étiquetés d'un rapport de l'adsorbant variant de 1 g/l à 8 g/l et l'ajout d'une solution de colorant (soit le RC ou le BM), pour faire l'effet de masse de l'adsorbant.
- Introduction dans des béchers étiquetés un rapport de l'adsorbant approprié (déterminé par l'étude de l'effet de masse) et l'ajout des solutions des colorants étudiés avec des concentrations variées de 20 mg/l à 100 mg/l (effet de concentration).
- Agitation des béchers pendant 30 min
- Séparation de charbon actif en utilisant la filtration
- Dilution des solutions obtenues avec un facteur de dilution égal à 10
- Mesure l'absorbance des filtrats à la longueur d'onde d'absorbance maximale de chaque colorant, dans une cuve de quartz, en utilisant de l'eau distillée comme blanc

II.1.5. Préparation des solutions :

La solution mère de RC et BM à **100 mg/l** ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans de l'eau distillée.

Pour faire les courbe d'étalonnage, Les solutions filles de RC et BM devant servir à l'analyse d'absorption UV-Vis, ont été préparées par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées qui vont de **2 à 10 mg/l** d'absorption, les résultats obtenus rassemblés dans les tableaux (II.3 et II.4). Les courbes d'étalonnages des deux colorants (figure II.2 et II.3) ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles dans les essais d'adsorption des colorants sur le charbon actif.

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau II.3 : résultats d'absorbance UV de RC

Echantillon	1	2	3	4	5
C(mg/l)	2	4	6	8	10
Abs	0.042	0.084	0.173	0.275	0.367

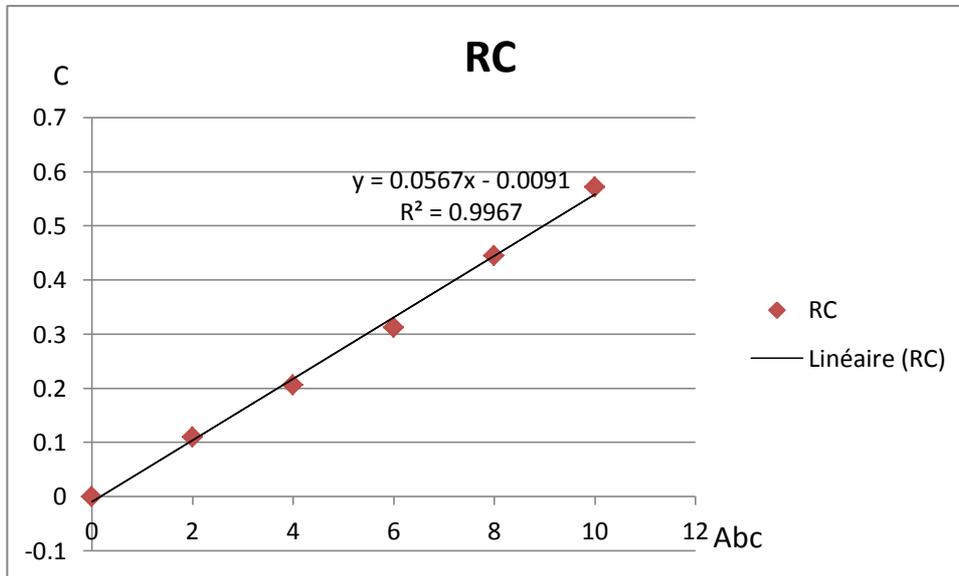


Figure II.2 : courbe d'étalonnage de RC

Tableau II.4 : résultats d'absorbance UV de BM

Echantillon	1	2	3	4	5
C(mg/l)	2	4	6	8	10
Abs (nm)	0.042	0.084	0.173	0.275	0.367

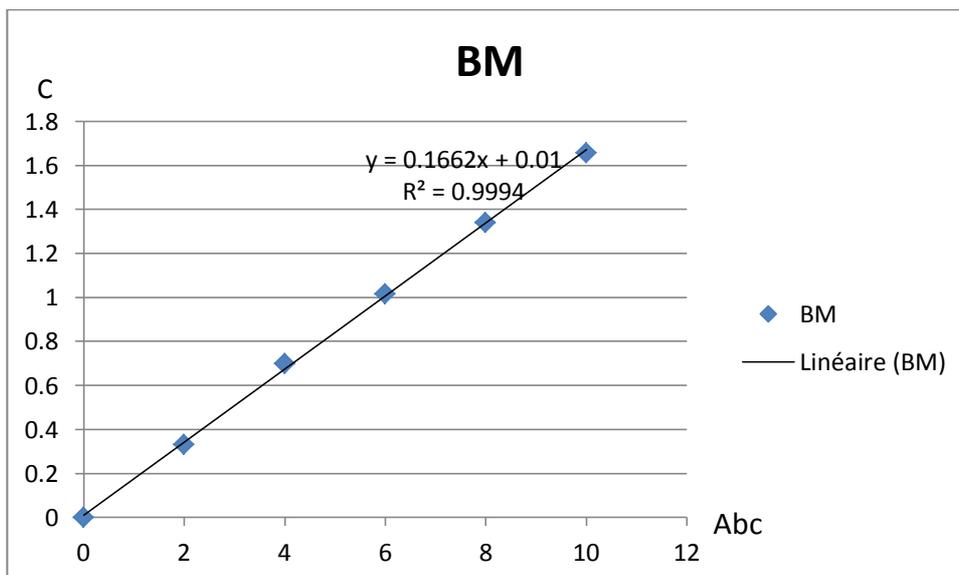


Figure II.3 : courbe d'étalonnage de BM

II.2. résultats et discussion :

Equations utilisées :

La concentration de colorant à l'équilibre calculée en utilisant l'équation de Beer-Lambert:

$$\text{Abs}(\lambda) = \varepsilon(\lambda).L.C$$

$$C = (\text{Abs}(\lambda) / \varepsilon(\lambda).L) \times 10$$

Avec :

$\text{Abs}(\lambda)$: Absorbance de la solution considérée pour une lumière monochromatique de longueur d'onde λ .

$\varepsilon(\lambda)$: Le coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

L : La longueur du trajet parcouru par le rayonnement dans la solution (1 cm)

C : La concentration de l'espèce chimique dissoute responsable de l'absorption du rayonnement (mol.l^{-1})

10 : facteur de la dilution

Le pourcentage d'élimination calculé en utilisant la relation suivante :

$$P(\%) = 100 \times (C_0 - C_e) / C_0$$

Avec :

C_0 : concentration initiale de colorant

Et, les quantités adsorbées à l'équilibre, sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) / R$$

Avec

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant

R : rapport solide-liquide d'adsorbant par unité de volume de solution (g/l)

II.2.1. Etude de l'adsorption :

L'objectif de cette étude, consiste à étudier l'effet de certains paramètres, la concentration en charbon actif, la concentration en colorant et le pH sur la capacité de rétention du charbon actif. Cette étude passe dans un premier temps par la détermination de temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'absorption.

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS ET DISCUSSION

II.2.1.1. L'étude de la variation et du temps de contact

La cinétique de rétention décrit la vitesse de réaction qui permet de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous allons suivre la cinétique d'adsorption de RC et de BM pour une concentration initiale de 100 mg/l et avec un rapport solide-liquide (R) de 1 de charbon actif, les tableaux (II.5 et II. 6) rassemblés les résultats obtenus.

Tableau II.5: résultats d'étude cinétique de RC

Echantillon	1	2	3	4	5	6
T(min)	10	20	30	60	80	120
Abs(nm)	0.516	0.505	0.93	0.485	0.488	0.490
Ce(mg/l)	92.16	90.2	88.04	86.61	87.14	87.5
R%	7.86	9.8	11.96	13.39	12.86	12.5

Tableau II.6: résultats d'étude cinétique de BM

Echantillon	1	2	3	4	5	6
T(min)	10	20	30	60	80	100
Abs(nm)	0.823	0.793	0.760	0.758	0.761	0.751
C _t (mg/l)	49.58	47.77	45.78	45.66	45.84	45.72
R%	50.42	52.23	54.22	54.34	54.12	54.28

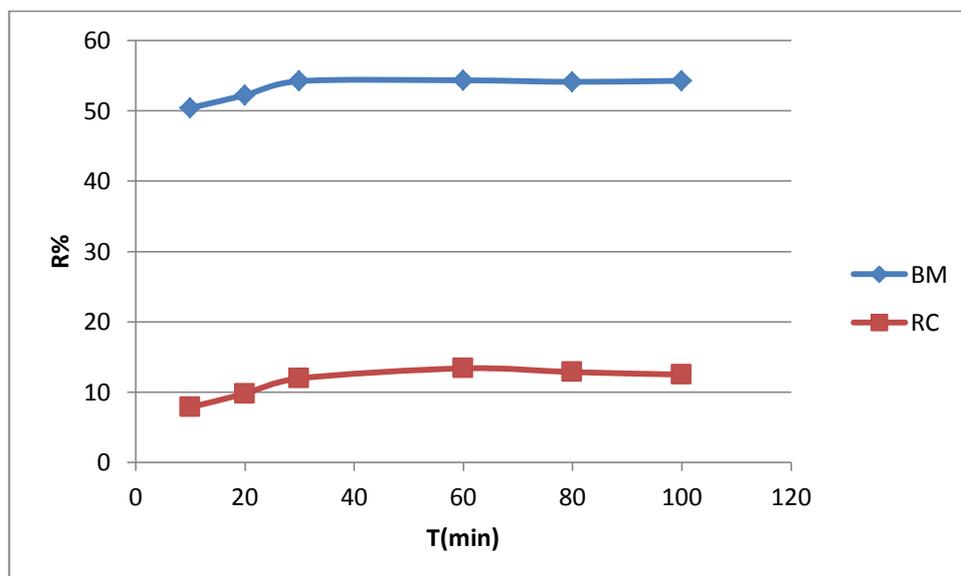


Figure II.4 : la courbe de cinétique d'adsorption des colorants

Conditions : $[RC]_0 = [BM]_0 = 100$ mg/l ; $R = 1$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH Eau distillée ; $V_{ag} = 250$ tours/min

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS ET DISCUSSION

D'après la figure (II.4), pour tous les deux colorants (le RC et le BM), le temps nécessaire pour atteindre à l'équilibre est de 30 min, et nous remarquons aussi que le bleu de méthylène présent une adsorption plus efficace que le rouge congo.

II.2.1.2. étude de l'effet de la masse de charbon :

Dans cette étude nous avons utilisé une concentration de 100 mg/l des solutions de RC et de BM avec des quantités variées de charbons actif pour un temps de contacte de 30 min. Les tableaux (II.7 et II.8) regroupent les résultats obtenus.

Tableau II.7: résultats d'étude de l'effet de masse de charbon de RC

Echantillon	1	2	3	4	5
R(g/l)	1	2	4	6	8
Abs(nm)	0.467	0.453	0.361	0.162	0.163
Ce(g/l)	83.39	80.89	64.46	28.93	29.10
P%	16.61	19.11	35.54	71.07	70.90

Tableau II.8: résultats d'étude de l'effet de masse de charbon de BM

Echantillon	1	2	3	4	5
R(g/l)	1	2	4	6	8
Abs(nm)	0.760	0.632	0.584	0.516	0.522
C_e(g/l)	45.72	38.07	35.18	31.08	31.45
P%	54.28	61.93	64.82	68.92	64.55

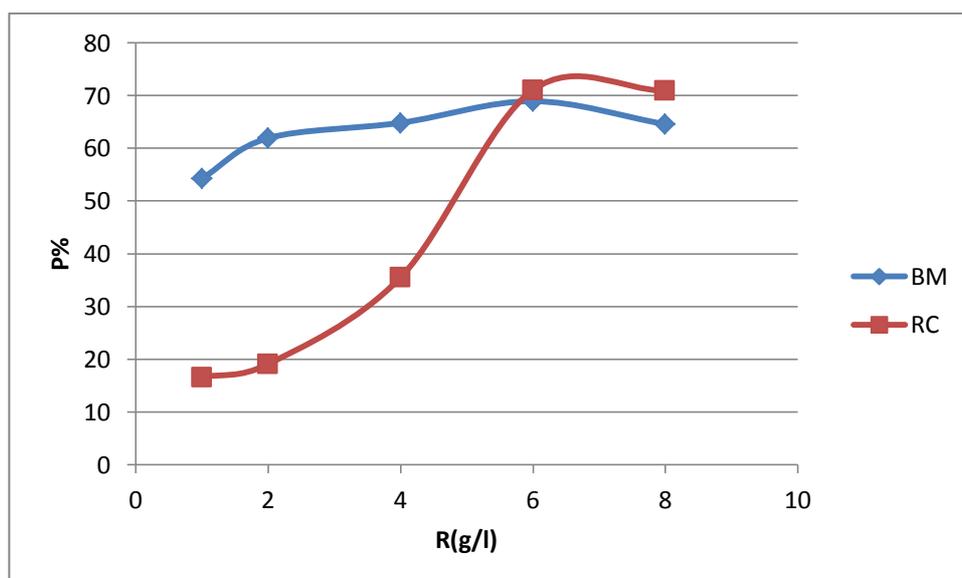


Figure II.5 : la courbe d'évolution du pourcentage d'élimination en fonction des rapports du charbon actif, Conditions : ($[RC]_0 = [BM]_0 = 100 \text{ mg/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$)

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS ET DISCUSSION

Nous constatons que, les pourcentages d'élimination de rouge congo, augmentent rapidement au fur et à mesure que la masse de charbon actif augmente jusqu'à l'abattement presque de 70% de colorants à partir d'un rapport de charbon actif égale à 6 g/l. Par contre l'augmentation de la quantité de charbon actif ne donne qu'une petite amélioration de l'élimination de bleu de méthylène.

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS ET DISCUSSION

II.2.1.3. l'étude de l'effet de variation de concentration de colorant :

Dans cette étude nous avons utilisé des concentrations variées des solutions de RC et de BM avec un rapport de charbons actif égal à 6 g/l, pour un temps de contact de 30 min. Les tableaux (II.9 et II.10) réunis les résultats obtenus.

Tableau II.9: résultats d'étude de l'effet de concentration de charbon de RC

Echantillon	1	2	3	4	5
C_0 (mg/l)	20	40	60	80	100
Abs(nm)	0.013	0.035	0.053	0.06	0.162
C_e	2.32	6.25	9.46	10.71	28.93
$C_0 - C_e$	17.68	33.75	50.54	69.29	71.70
Q_e	2.94	5.625	8.42	11.54	11.84

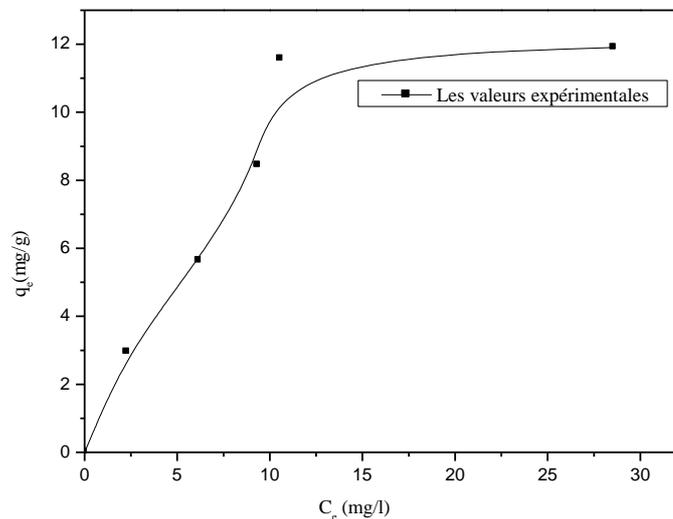


Figure II.6: Isotherme d'adsorption du Rouge Congo sur le Charbon Actif

Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; [RC] : variée de 20mg/l à 100 mg/l ; R = 6 g/l ; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

Tableau II.10: résultats d'étude de l'effet de concentration de charbon de BM

Echantillon	1	2	3	4	5
C_0 (mg/l)	20	40	60	80	100
Abs(nm)	0.055	0.207	0.470	0.497	0.516
Ce(g/l)	3.31	12.47	22.31	29.94	31.08
$C_0 - C_e$ (g/l)	16.69	27.53	37.69	50.06	68.92
Qe	2.78	4.58	6.28	8.34	11.48

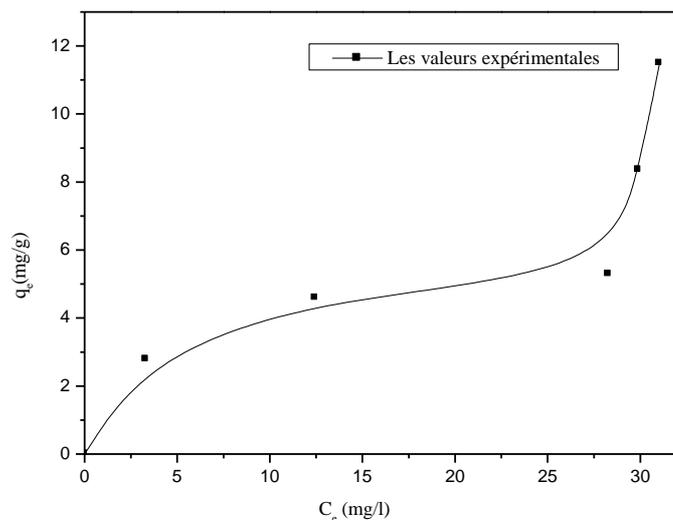


Figure II.7: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur le Charbon Actif

Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; [BM] : variée de 20mg/l à 100mg/l ; $R = 6 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

II.2.2. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable, dans notre étude, de les déterminer pour chacun des deux supports utilisés.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons aux modèles de Langmuir, Freundlich.

Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mise à jour, la méthode retenue par nous consiste à maintenir le rapport de l'adsorbant constant (6 g/l) et la concentration des solutions variées de 20 mg/l à 100 mg/l avec un temps de contact de 30 minutes, les réactions ont été réalisées à température ambiante et à pH initial.

Les résultats obtenus rassemblés dans les tableaux (II.11 et II.12).

Tableau II.11 : les résultats de l'isotherme de RC

Echantillon	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	1/Q _e	1/C _e	Ln Q _e	Ln C _e
1	2.94	2.32	0.34	0.43	1.078	0.84
2	5.625	6.25	0.17	0.16	1.73	1.83
3	8.42	9.46	0.12	0.11	2.13	2.25
4	11.54	10.71	0.087	0.093	2.45	2.37
5	11.84	28.93	0.084	0.035	2.47	3.36

Tableau II.12 : les résultats de l'isotherme de BM

Echantillon	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	1/Q _e	1/C _e	Ln Q _e	Ln C _e
1	2.78	3.31	0.359	0.302	1.022	1.196
2	4.58	12.74	0.218	0.080	1.521	2.544
3	6.28	22.31	0.159	0.045	1.837	3.105
4	8.34	29.94	0.119	0.033	2.121	3.399
5	11.48	31.08	0.087	0.032	2.44	3.436

II.2.3. Modélisation de l'adsorption :

Pour décrire l'adsorption des colorants étudiés : le RC et le BM, deux modèles les plus fréquemment utilisés ont été essayés, les modèles de Langmuir et de Freundlich.

a. Modèle de Langmuir :

L'équation de Langmuir a été exploitée sous forme linéaire :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L \times Q_m} \times \frac{1}{C_e}$$

En portant $1 / Q_e$ en fonction de $1 / C_e$ on obtient une droite de pente $1/K_L \cdot Q_m$ et d'ordonner à l'origine $1/Q_m$ (figures II.7 et II.8). Cela nous a permis la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K_L , pour chaque colorant.

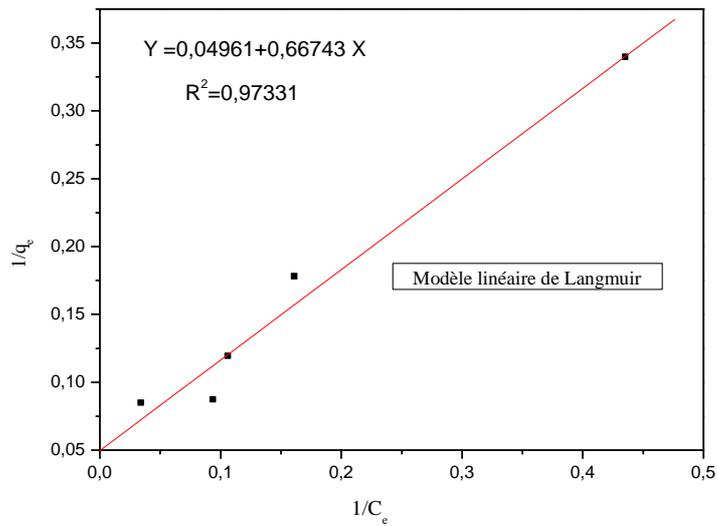


Figure II.8 : Modèle linéaire de Langmuir pour le Rouge Congo sur le Charbon Actif
Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $R = 6\text{g/l}$, C_0 varie de 20mg/l à 100mg/l ; pH libre ; $V_{ag} = 250$
tours/min

Donc on a une droite d'équation :

$$1/Q_e = 0.66743 \times 1/C_e + 0.04961$$

Sachant que :

$$1/Q_m = 0.04961, \text{ donc } Q_m = 20.15$$

$$1/K_L Q_m = 0.66743, \text{ donc } K_L = 0.074$$

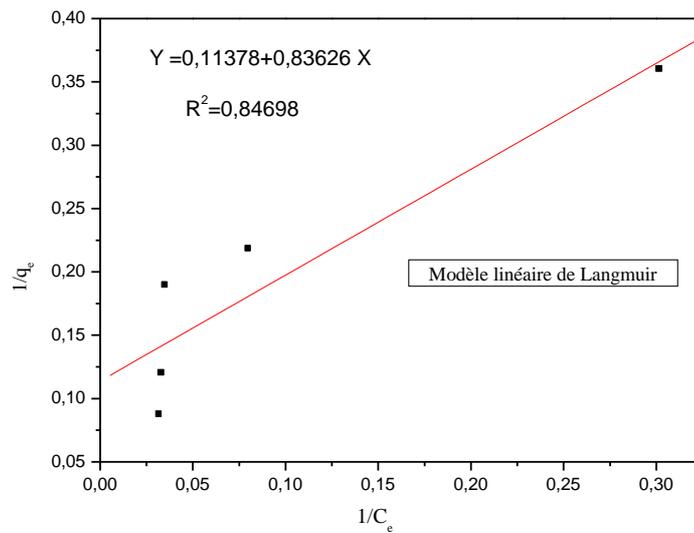


Figure II.9: Modèle linéaire de Langmuir pour le Bleu de Méthylène sur le Charbon Actif

Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

Donc on a une droite d'équation :

$$1/Q_e = 0.83626 \times 1/C_e + 0.11378$$

Sachant que :

$$1/Q_m = 0.11378, \text{ donc } Q_m = 8.789$$

$$1/K_L Q_m = 0.83626, \text{ donc } K_L = 0.136$$

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS ET DISCUSSION

a. Model de Freundlich :

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\ln Q_m = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e$$

En traçant $\ln Q_m$ en fonction de $\ln C_e$ on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$ (figure II.10 et II.11).

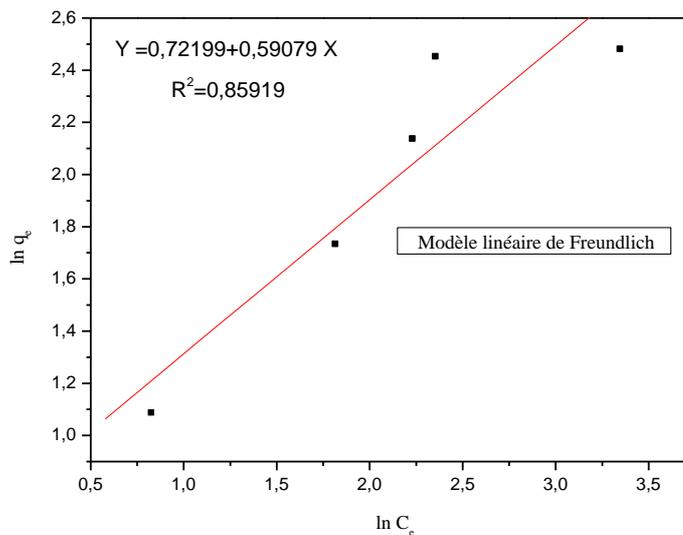


Figure II.10: Modèle linéaire de Freundlich pour le Rouge Congosur le Charbon Actif

Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

Donc on a une droite d'équation :

$$\ln Q_m = 0,59079 \ln C_e + 0,72199$$

Sachant que :

$$1/n_f = 0,59079, \text{ donc } n_f = 1,6926$$

$$\ln K_f = 0,72199, \text{ donc } K_f = 2,0585$$

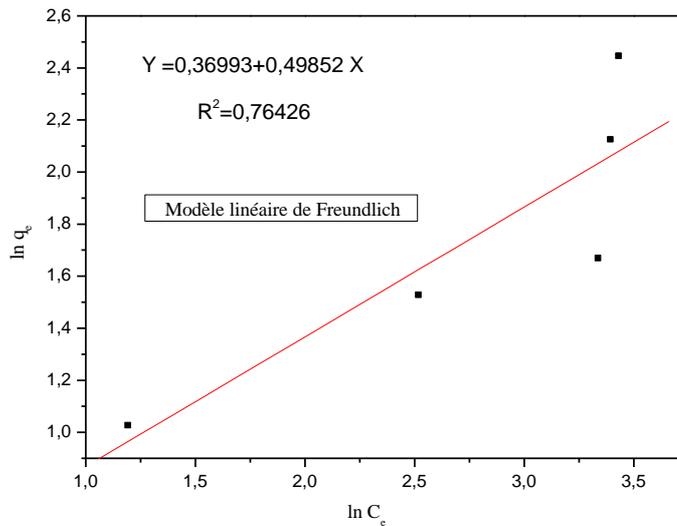


Figure II.11 : Modèle linéaire de Freundlich pour le Bleu de Méthylène sur le Charbon Actif

Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

Donc on a une droite d'équation :

$$\text{Ln } Q_m = 0.49852 \ln C_e + 0.36993$$

Sachant que :

$$1/n_f = 0.49852, \text{ donc } n_f = 2.00594$$

$$\text{Ln } K_f = 0.36993, \text{ donc } K_f = 1.4476$$

Les paramètres des modèles d'adsorption étudiés, de Langmuir et de Freundlich, des deux colorants (RC et BM) ont été regroupés dans le tableau II.13.

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS ET DISCUSSION

Le tableau II.13 : les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich des deux colorants.

paramètres	valeurs
Rouge Congo	
Paramètres de Langmuir	valeurs
K_L	0.074
Q_m	20.15
R^2	0.97331
Paramètres de Freundlich	valeurs
K_f	2.0585
n_f	1.6926
R^2	0.85919
Bleu de méthylène	
Paramètres de Langmuir	valeurs
K_L	0.136
Q_m	8.789
R^2	0.84698
Paramètres de Freundlich	valeurs
K_f	1.4476
n_f	2.00594
R^2	0.76426

La linéarisation des équations de Langmuir a permis d'obtenir la capacité d'adsorption maximale q_m et les différentes constantes de l'équilibre adsorbant- adsorbat. Le modèle de Langmuir a été plus satisfaisant pour le Rouge Congo par rapport au Bleu de Méthylène pour la description du processus d'adsorption des deux substrats car les coefficients de corrélation R^2 sont les plus proches de 1.

La linéarisation que l'on a obtenue avec l'équation de Freundlich a conduit à des valeurs de l'exposant $1/n$ inférieures à l'unité, elles sont de 0.591 et 0.498 pour le Rouge Congo et le Bleu de Méthylène respectivement. D'après la classification proposée par Gilles *et al*, (1960), les isothermes obtenues pour ces derniers adsorbants sont de type L ($1/n < 1$), type caractéristique de l'adsorbant microporeux (rayon des pores $< 20\text{Å}$) dans le cas du

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS ET DISCUSSION

charbon, cela signifie, donc, une diminution des sites d'adsorption disponibles, quand la concentration de la solution augmente. Par ailleurs, la constante k_f traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide, Monarrez, (2004). La valeur de k_f est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de k_f est élevée plus la quantité retenue est importante.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Beaucoup de substances naturelles considéré jusqu'à maintenant comme un déchet, peut être valorisé grâce à la mise en place d'un protocole d'activation en vue de l'obtention des nouveau matériaux utilisé dans le traitement des effluents liquides colorés.

Comme première étape de notre étude, nous avons dans ce travail fait la carbonisation d'un matériau d'origine végétale, les cônes des pins, pour le transformer en charbon, puis l'utiliser pour l'adsorption des colorants contenus dans l'eau (le rouge congo et le bleu de méthylène).

D'après les résultats que nous avons obtenus, nous pouvons affirmer que le charbon préparé à partir des cônes de pin est actifs. Et l'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption des deux colorants.

En fin, nous pouvons conclure que les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail, et comme perspectives à réaliser dans le futur, on peut citer :

- Pour rendre ce charbon actif plus efficace vis-à-vis d'un colorant donné, on va essayer de l'activer en utilisant les méthodes physiques et chimiques.
- Les cônes des pins forment un résidu naturel non coûteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des métaux lourds après leurs carbonisations et activation dans des conditions optimales bien définies.

REFERENCES

- [1] APHA, AWWA, WEF, stander methods for the examination of water and wastewater, XX end, APHA, Washington, (2006).
- [2] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [3] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 (2005) 219–238.
- [4] A.K. Chowdhury., A.D. Sarkar., A. Bandyopadhyay., Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, *Clean*, 37 (2009)581–591.
- [5] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. of Envir. Chem. Engin.* 1 (2013) 629-641.
- [6] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. *Flui. Phas. Equil.* 317 (2012) 9-14.
- [7] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *Carbon* 39 (2001) 1103-1116.
- [8] M. Berrios, M. Martin, A. Martin. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 780-784.
- [9] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marin, D. Fairén- Jiménez, C. Moreno-castilla. Granularand monolithic activetd carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous Mesoporous Mater.* 92 (2006) 64-70.
- [10] A. Attia, B.S. Girgis, N.A. FathyRole. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, *Dyes Pigments*, 76 (2008) 282 -289.
- [11] A.-N.A. El-Hendawy, S.E. Samara, B.S. Girgis. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects.* 180 (2001) 209–221.
- [12] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid.

J. Anal. Appl. Pyrolysis, 70 (2003) 779-784.

[13] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos. Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. Chem. Eng. J. 189 (2012) 148-159.

[14] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . J. Hazard. Mater. B119 (2005) 189-194.

[15] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave, energy. Fuel. 87 (2008) 3278–3285.

[16] M. Valix, W.H. Cheung, G. McKay. Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, Chemosphere. 56 (2004) 493–501.

[17] J. Laine, A. Calafat, M. Labady. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated. Carbon 27 (1989) 191-195.

[18] O.Yunus, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. J. Hazard. Mater. B 137 (2006) 1719-1728.

[19] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. Chem. Eng. J. 174 (2011) 117-125.

[20] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366 (2006) 409-426.

[21] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur, - Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003) p1-8.

[22] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO_2 / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1 (2007).

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

[24] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse(2007).

- [25] B.R. Puri, *Ann. Arbor. Sci. Publ*, Ann. Arbor, 1(1980) 353.
- [26] W.J. Weber, B.M. Vanvielt, *Ann. Arbor. Sci. publ.*, Ann. Arbor, 1, 15, 1980.
- [27] Lauwerys R. *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 3e édition, Masson, Paris. (1990).
- [28] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghsereht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from hetero coagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 (2007) 191-199.
- [29] M. A. Ahmad, N. K. Rahman. Equilibrium, Kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 170 (2011)154-161.
- [30] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blaquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211-212 (2012) 310-317.
- [31] S. Dawood, T. K. Sen. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 46 (2012) 1933-1946.
- [32] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Model with more than two parameters, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 401-411.
- [33] A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, Ola Abdelwahab, Removal of direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and Kinetic studies. *J. Hazard. Mat.* 165 (2009) 100-110.
- [34] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. *Active Carbon*, New York, (1988).
- [35] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on ground nutshell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 (2007) 1129-1138.
- [36] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [37] Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal. *Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments*, 37 (1998) 335-356.
- [38] N. Syna, M. Valix. Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. *Minerals Engineering*, 16 (2003) 421-427.
- [39] K.V. Tomas, T. W. Fileman, J. W. Readman, M. Waldock. Antifouling paint biocides in the UK Coastal environment and potential risks of biological effects, *Mar. Pollut. Bull.*, 42 (2001) 677 – 688.

- [40] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- [41] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: areview, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.
- [42] M. Molina- Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellès. Development of porosity in combined phosphoric acid-carbondioxide activation. *Carbon*, 34 (1996) 457-462.
- [43] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [44] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [45] M. Dore. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Edition Paris (1989)
- [46] G. Simont. *Guide des techniques de l'ennoblissement textile*. edition industrie textile (1982) Chapitre 1,.
- [47] J. Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction. In: *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. Society of Chemistry Industry, Oxford, (1984)1-30.
- [48] H. Zollinger. *Color Chemistry— syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publications, New York, N.Y (1991).
- [49] R. Perrin., J.P. Scharef. *Chimie industrielle*. Tome 2. Edition Masson Paris (1995).
- [50] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azodyes*, (2000).
- [51] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001) 87-92.
- [52] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [53] M. Stolte, M. Vieth, *Acta Endosc.* 31 (2) (2001)125–130.
- [54] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, *Am. J. Obstet. Gynecol.* 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [55] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43(1991) 109–142.
- [56] A. Colin. *Chimie organique*. Tome 2 éditions paris. (1970).
- [57] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Cancer Res.* 39(1979) 4412-4417.

