



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : *Chimie Inorganique et Environnement*

Par :

M^{me} LANSARI Imane

Sur le thème

Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels

Soutenue publiquement le 07/03/2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} MOKHTARI Malika	Professeur	Univ. de Tlemcen	Présidente
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Univ. de Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{me} KRUCHININA Natalia	Professeur	Univ. D. Mendeleïev Moscou	Co-Directrice de thèse
M ^{me} BOUHADJERA Keltoum	Professeur	Univ. de Sidi Bel Abbès	Examinatrice
Mr MAKHOUKHI Benamar	Professeur	Univ. de Tlemcen	Examineur
Mr MORSLI Amine	MCA	Univ. d'Oran U.S.T.O	Examineur

*Laboratoire Chimie Inorganique et Environnement (L.C.I.E)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

DÉDICACE

A ma très chère MERE Naima, source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, l'exemple du dévouement et de sacrifice qui n'a jamais cessé de m'encourager et de prier pour moi. Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient être assez éloquentes pour exprimer mon profond amour et mon affection pour toi. Je te dédie ce travail en témoignage de ma profonde reconnaissance. Puisse Dieu le tout puissant te préserver et t'accorder santé, bonheur et longue vie.

A mon très cher PERE Otmane ; Celui qui m'a appris le sens de la responsabilité et du courage face aux difficultés de la vie. Rien au monde ne vaut tous les efforts fournis jour et nuit pour notre éducation et notre bien-être. Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, ma reconnaissance et mon profond amour. En témoignage de brut d'années de sacrifice et d'encouragement, pourriez-vous trouver dans ce présent travail le fruit de vos sacrifices. Puisse Dieu le tout puissant te préserver et t'accorder santé, bonheur et longue vie.

A mon très cher MARI Fethallah ; Depuis que je t'ai connu tu n'as cessé de me soutenir et de m'épauler, tu as été la lumière de mon chemin tout au long de mon travail. Tes sacrifices, ton soutien moral et ton profond attachement ont permis à ce travail de voir le jour. Aucun mot ne pourrait exprimer ma gratitude, mon amour et mon respect pour toi. Que ce travail soit le témoignage de ma reconnaissance. Puisse Dieu le tout puissant nous procurer santé et longue vie.

A mes chères SŒURS et leurs MARIS, à mes NIECES et NEVEUX qui ont tous été à mes côtés et m'ont toujours soutenu, je ne saurais traduire sur du papier l'affection et l'amour que j'éprouve à votre égard. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection et en souvenirs de notre indéfectible union. Puisse dieu vous protéger, garder et renforcer notre fraternité.

A ma BELLE-FAMILLE ; Vous m'avez accueilli à bras ouvert dans votre famille, et m'avez procuré confiance et réconfort. Je ne pourrais vous exprimer ma reconnaissance et mon attachement. Puisse ce travail témoigner de ma profonde affection et ma sincère estime.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université de Tlemcen et aussi au niveau du laboratoire du département d'écologie de l'université de Dimitri Mendeleïev à Moscou en Russie.

J'exprime ma profonde reconnaissance à celui qui a dirigé ce travail, celui qui a été patient et m'a aidé par ses encouragements et n'a pas cessé une seconde à me donner ses conseils, et m'a offert son savoir sur un plateau en or, à Monsieur **BENGUELLA Belkacem**, Professeur à l'université de Tlemcen et directeur du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, qu'il accepte mes remerciements pour tout le temps qu'il m'a accordé ainsi que l'aide bien vaillante dont il m'a fait bénéficier.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma sincère reconnaissance à celle qui m'a accueilli à bras ouverts au sein du laboratoire, m'a procurer confort et m'a fourni le matériel nécessaire à la réussite de ce travail, celle qui m'a fait bénéficier de toute son expérience, à Madame **KRUCHININA Natalia**, Professeur à l'université Dimitri Mendeleïev à Moscou en Russie, qu'elle accepte mes remerciements pour son Co-encadrement, son aide bien vaillante ainsi que tous les conseils qu'elle m'a généreusement prodigué.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **NISTRATOV Alexey**, Maitre de Conférence à l'université Dimitri Mendeleïev à Moscou en Russie qui n'a cessé de m'aider et de m'orienter tout au long du travail ; son dynamisme et ses compétences furent un soutien moral autant que scientifique.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **KUZIN Evgeny**, Maitre de Conférence à l'université Dimitri Mendeleïev à Moscou en Russie pour ses précieux conseils et sa disponibilité tout au long de ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Madame **MOKHTARI Malika**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider le jury.

De même, je remercie Madame **BOUHADJERA Keltoum**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, Monsieur **MORSLI Amine**, Maître de Conférence A à l'université USTO d'Oran ainsi que Mr **MAKHOKHI Banamar**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce présent travail.

Une thèse est le fruit de plusieurs années d'étude et je ne saurais exprimer toute ma reconnaissance et mes remerciements à l'ensemble des enseignants particulièrement à l'équipe de formation de Chimie Inorganique et Environnement qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame **GUETTAIA Djalila** et à Monsieur **BOUZIANI Mohammed** pour leur disponibilité et leur aide tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement toute l'équipe de chercheurs, mes collègues et amis du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement pour leur gentillesse, leur soutien et leur aide tout au long de ce travail.

SOMMAIRE

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Le bois.....	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.2. Structure du bois.....	4
I.1.2.1. Anatomie du bois.....	4
I.1.2.2. Composition chimique du bois.....	6
I.2. Le charbon actif.....	9
I.2.1. Définition.....	9
I.2.2. Type de charbon actif.....	9
I.2.3. Procédés de fabrication du charbon.....	9
I.2.4. Propriétés du charbon actif.....	10
I.2.4.1. Propriétés texturales.....	10
I.2.4.2. Propriétés chimiques du charbon actif.....	11
I.2.5. Qualités et performances du charbon actif.....	11
I.2.5.1. Le taux d'humidité.....	11
I.2.5.2. L'indice de tétrachlorure de carbone.....	11
I.2.5.3. L'indice de benzène.....	11
I.2.5.4. L'indice du bleu de méthylène.....	11
I.2.5.5. L'indice d'iode.....	12
I.2.6. Domaine d'utilisation du charbon actif.....	12
I.2.7. Matière première utilisée pour produire le charbon actif.....	12
I.2.7.1. Aperçu sur les cheveux.....	12
I.3. Colorant.....	16
I.3.1. Définition.....	16
I.3.2. Classification des colorants.....	17
I.3.2.1. Classification chimique.....	17
I.3.2.2. Classification tinctoriale.....	21
I.3.3. Critère d'utilisation.....	24

I.3.4. Toxicité des colorants.....	24
I.3.4.1. Les dangers évidents.....	25
I.3.4.2. Les dangers à long terme.....	25
I.3.5. Législation sur l'environnement.....	25
I.4. Adsorption.....	27
I.4.1. Définition.....	27
I.4.2. Types d'adsorption.....	27
I.4.2.1. Adsorption physique.....	27
I.4.2.2. Adsorption chimique.....	28
I.4.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	28
I.4.3.1. Facteurs liés à l'adsorbant.....	28
I.4.3.2. Facteurs liés à l'adsorbat en solution.....	29
I.4.4. Cinétique d'adsorption.....	29
I.4.5. Thermodynamique d'adsorption.....	31
I.4.6. Isotherme d'adsorption.....	32
I.4.6.1. Modélisation de l'isotherme.....	33
Références chapitre I.....	36

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Adsorbants utilisés.....	44
II.2. Polluants utilisés.....	44
II.3. Produits utilisés.....	44
II.4. Préparation des matériaux.....	45
II.4.1. Sciure de bois brute.....	45
II.4.2. Charbon actif issus des cheveux.....	46
II.5. Qualités et performances du charbon actif.....	47
II.5.1. Taux d'humidité, indice tétrachlorure de carbone et indice benzène.....	47
II.5.2. Indice de bleu de méthylène.....	48
II.5.3. Indice d'iode.....	49
II.6. Préparation des solutions.....	49
II.6.1. Cinétique d'adsorption.....	49
II.7. Techniques expérimentales.....	50
II.7.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	50
II.7.2. Diffraction des rayons X.....	51

II.7.3. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET.....	52
II.7.4. Analyse thermogravimétrique	53
II.7.5. Microscopie électronique à balayage.....	54
II.7.6. Mesure de la capacité d'échange ionique.....	55
II.7.7. pH point zéro charge.....	56
II.7.8. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	56
Références chapitre II.....	58

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX

III.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	60
III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	65
III.1.3. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET.....	69
III.1.4. Analyse thermogravimétrique.....	70
III.1.5. Analyse par microscope électronique à balayage.....	72
III.1.6. Mesure de la capacité d'échange ionique.....	74
III.1.7. pH point zéro charge.....	76
III.2. Qualités et performances du charbon actif.....	78
III.2.1. Taux d'humidité, indice tétrachlorure de carbone et indice benzène.....	78
III.2.2. Indice de bleu de méthylène et indice d'iode.....	78
III.3. Détermination des paramètres spectroscopiques des colorants.....	80
III.3.1. Détermination de la longueur d'onde maximale des colorants	80
III.3.2. Etablissement des courbes d'étalonnages.....	80
III.3.3. Formules développées de certains colorants utilisés.....	81
Références du chapitre III.....	83

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction.....	85
IV.1. Cinétique d'adsorption.....	85
IV.2. Validation des modèles cinétiques.....	98
IV.2.1. Détermination des constantes de vitesses.....	98
IV.2.1.1. Constante de vitesse.....	99
IV.2.1.1.1. Modèle d'Elovich.....	108
IV. 3. Etude de l'influence de quelques paramètres.....	113
IV.3.1. Effet du pH initial.....	113
IV.3.2. Effet de la concentration initiale.....	120

IV.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	122
IV.3.4. Effet de la vitesse d'agitation.....	134
IV.3.5. Effet de la température.....	137
IV.3.6. Détermination des paramètres thermodynamiques	140
Références chapitre IV.....	146
CONCLUSION GENERALE	148

LISTE DES ABREVIATIONS

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

BET : Brunauer Emmet et Teller.

CA.K₂CO₃: Charbon activé par le K₂CO₃.

CA.H₂SO₄ : Charbon activé par le H₂SO₄.

CEA : Capacité d'Echange Anionique.

CEC : Capacité d'Echange Cationique.

C.E.I : Capacité d'Echange Ionique.

DRX : Diffraction des rayons X.

E.A.T.I.T : Entreprise Algérienne de Textile Industriel et Technique.

IRTF : Infrarouge à Transformé de Fourier.

MEB : Microscope électronique à Balayage.

NB : Noir bezaktiv.

OA : Orange anthraquinonique.

pH : Potentiel d'hydrogène.

PZC : point de charge zero.

RB : Rouge bemaçon.

SDBB : Sciure de bois brute.

SDB-Fe : Sciure de bois traitée avec Fe.

TB : Tubantin brun.

UV : Ultraviolet artificiel fourni par la lampe UV.

VR : Violet réactif.

VA : Vert acide 4G.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau.I.1 : Principaux groupes chromophore et auxochrome.....	17
Tableau.I.2 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides de l'industrie textile.....	26
Tableau.I.3 : Différences entre physisorption et chimisorption.....	28

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

Tableau.II.1 : Type et provenance des colorants textiles.....	44
Tableau.II.2 : Propriétés des produits employés.....	45

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX

Tableau.III.1 : Résultats de la spectroscopie IRTF des sciures de bois.....	63
Tableau.III.2 : Résultats de l'analyse de DRX des différentes sciures étudiées.....	67
Tableau.III.3 : Résultats de l'analyse de DRX des charbons actifs étudiés.....	68
Tableau.III.4 : Caractéristiques texturales de la sciure de bois brute et traitée avec Fe.....	69
Tableau.III.5 : Résultats de l'ATG de la sciure de bois brute et traitée avec Fe.....	71
Tableau.III.6 : Résultats de l'ATG des cheveux traités par K_2CO_3	72
Tableau.III.7 : Pourcentage massique des éléments présents à la surface de la sciure de bois brute et traitée avec Fe.....	74
Tableau.III.8 : Pourcentage massique des éléments présents à la surface du charbon activé par K_2CO_3 et H_2SO_4	74
Tableau.III.9 : Résultats de la C.E.I de la sciure de bois brute et traitée avec Fe.....	75
Tableau.III.10 : Résultats de la C.E.I du charbon activé par K_2CO_3 , H_2SO_4 et le charbon industriel.....	75
Tableau.III.11 : Taux d'humidité, indice tétrachlorure de carbone et indice de benzène des charbons activés.....	78
Tableau.III.12 : Indice du bleu de méthylène ainsi que l'indice d'iode des charbons actifs.....	79
Tableau.III.13 : Les longueurs d'ondes maximales des colorants textiles étudiés....	80

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau.IV.1 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois brute.....	86
Tableau.IV.2 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec CH_3COOH	87
Tableau.IV.3 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec H_2SO_4	88
Tableau.IV.4 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec NaOH	89
Tableau.IV.5 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec KOH	90
Tableau.IV.6 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec Fe	91
Tableau.IV.7 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par le charbon activé par K_2CO_3 et H_2SO_4	98
Tableau.IV.8 : Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren d'adsorption des colorants sur la sciure de bois brute.....	100
Tableau.IV.9 : Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren d'adsorption des colorants sur la sciure de bois traitée avec Fe	102
Tableau.IV.10 : Comparaison des quantités fixées des différents colorants à l'équilibre par la sciure de bois brute et traitée avec Fe entre l'expérience et les modèles étudiés.....	103
Tableau.IV.11 : Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren d'adsorption des colorants sur le charbon activé par K_2CO_3	105
Tableau.IV.12 : Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren d'adsorption des colorants sur le charbon activé par H_2SO_4	107
Tableau.IV.13 : Comparaison des quantités fixées des différents colorants à l'équilibre par le charbon activé par K_2CO_3 et H_2SO_4 entre l'expérience et les modèles étudiés.....	107
Tableau.IV.14 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich d'adsorption des colorants sur la sciure de bois brute.....	109

Tableau.IV.15 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich d'adsorption des colorants sur la sciure de bois traitée avec Fe.....	110
Tableau.IV.16 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich d'adsorption des colorants sur le charbon activé par K_2CO_3	111
Tableau.IV.17 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich d'adsorption des colorants sur le charbon activé par H_2SO_4	112
Tableau.IV.18 : Constantes des isothermes d'adsorption des colorants par la sciure de bois traitée avec Fe et le charbon actif.....	130
Tableau.IV.19 : Paramètres de Langmuir de l'adsorption des colorants par la sciure de bois traitée avec Fe et le charbon actif.....	132
Tableau.IV.20 : Paramètres de Temkin de l'adsorption des colorants par la sciure de bois traitée avec Fe et le charbon actif.....	133
Tableau.IV.21 : Quantités des colorants fixés à l'équilibre par la sciure de bois et le charbon actif en fonction de l'effet de la vitesse d'agitation.....	136
Tableau.IV.22 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des différents colorants sur la sciure de bois et le charbon actif.....	143
Tableau.IV.23 : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des différents colorants par les différents adsorbants à la température $10^\circ C$ et $50^\circ C$	144

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure. I.1 : Structure du tronc d'un arbre.....	04
Figure. I.2 : Structure de la cellulose.....	06
Figure. I.3 : Les principaux sucres constitutifs des hemicelluloses.	07
Figure. I.4 : Motif élémentaire de la lignine.....	08
Figure. I.5 : Constitution d'un cheveu.....	13
Figure. I.6 : Coupe d'une tige pilaire.....	14
Figure. I.7 : Structure du rouge para.....	18
Figure. I.8 : Structure de l'antraquinone.....	18
Figure. I.9 : Structure de l'indigo.....	19
Figure. I.10 : Structure du xanthène.....	19
Figure. I.11 : Structure du phtalocyanine.....	20
Figure. I.12 : Structure de l'ortho nitrophéno.....	20
Figure. I.13 : Structure du triphénylméthane.....	21
Figure. I.14 : Structure du rouge acide.....	22
Figure. I.15 : Structure du bleu de méthylène.....	22
Figure. I.16 : Classification des isothermes selon BET.....	32

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

Figure. II.1 : Sciure de bois brute.....	45
Figure. II.2 : Charbon activé avec K_2CO_3	47
Figure. II.3 : Charbon activé avec H_2SO_4	47

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX

Figure. III.1 : Spectre IRTF de la sciure de bois brute.....	60
Figure. III.2 : Spectre IRTF de la sciure de bois traitée avec l'eau distillée.....	60
Figure. III.3 : Spectre IRTF de la sciure de bois traitée CH_3COOH	61
Figure. III.4 : Spectre IRTF de la sciure de bois traitée avec H_2SO_4	61
Figure. III.5 : Spectre IRTF de la sciure de bois traitée avec $NaOH$	61
Figure. III.6 : Spectre IRTF de la sciure de bois traitée avec KOH	62
Figure. III.7 : Spectre IRTF de la sciure de bois traitée avec Fe	62

Figure. III.8 : Spectre IRTF du charbon activé par K_2CO_3	64
Figure. III.9 : Spectre IRTF du charbon activé par H_2SO_4	64
Figure. III.10 : Spectre DRX de la sciure de bois brute.....	64
Figure. III.11 : Spectre DRX de la sciure de bois bois traitée avec l'eau distillée.....	66
Figure. III.12 : Spectre DRX de la sciure de bois traitée avec CH_3COOH	66
Figure. III.13 : Spectre DRX de la sciure de bois traitée avec H_2SO_4	66
Figure. III.14 : Spectre DRX de la sciure de bois traitée avec $NaOH$	66
Figure. III.15 : Spectre DRX de la sciure de bois traitée avec KOH	66
Figure. III.16 : Spectre DRX de la sciure de bois traitée avec Fe	66
Figure. III.17 : Spectre DRX du charbon activé par K_2CO_3	68
Figure. III.18 : Spectre DRX du charbon activé par H_2SO_4	68
Figure. III.19 : Isotherme de la sciure de bois brute selon BET.....	69
Figure. III.20 : Isotherme de la sciure de bois traitée avec Fe selon BET.....	69
Figure. III.21 : Courbe thermogravimétrique de la sciure de bois brute.....	70
Figure. III.22 : Courbe thermogravimétrique de la sciure de bois traitée avec Fe	70
Figure. III.23 : Courbe thermogravimétrique des cheveux traités par K_2CO_3	71
Figure. III.24 : Microscopie de la sciure de bois brute et traitée avec Fe	73
Figure. III.25 : pH_{pzc} de la sciure de bois brute et traitée avec Fe	76
Figure. III.26 : pH_{pzc} du charbon activé par K_2CO_3 et H_2SO_4	77
Figure. III.27 : Courbe d'étalonnage du tubantin brun.....	80
Figure. III.28 : Courbe d'étalonnage du rouge bemacon.....	80
Figure. III.29 : Courbe d'étalonnage du noir bezaktiv.....	80
Figure. III.30 : Courbe d'étalonnage de l'orange anthraquinonique.....	80
Figure. III.31 : Courbe d'étalonnage du violet réactif.....	81
Figure. III.32 : Courbe d'étalonnage du vert acide 4G.....	81
Figure. III.33 : Formule chimique de l'orange anthraquinonique.....	81
Figure. III.34 : Formule chimique du violet réactif.....	81
Figure. III.35 : Formule chimique du vert acide 4G.....	82

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure. IV.1 : Cinétique d'adsorption des différents sur la sciure de bois brute.....	86
--	-----------

Figure. IV.2 : Cinétique d'adsorption des différents sur la sciure de bois traitée avec CH_3COOH	87
Figure. IV.3 : Cinétique d'adsorption des différents sur la sciure de bois traitée avec H_2SO_4	88
Figure. IV.4 : Cinétique d'adsorption des différents sur la sciure de bois traitée avec NaOH	89
Figure. IV.5 : Cinétique d'adsorption des différents sur la sciure de bois traitée avec KOH	90
Figure. IV.6 : Cinétique d'adsorption des différents sur la sciure de bois traitée avec Fe	91
Figure. IV.7 : Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois brute.....	92
Figure. IV.8 : Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec CH_3COOH	92
Figure. IV.9 : Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec H_2SO_4	93
Figure. IV.10 : Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec NaOH	93
Figure. IV.11 : Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec KOH	93
Figure. IV.12 : Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec Fe	94
Figure. IV.13 : Cinétique d'adsorption des différents colorants sur le charbon activé par K_2CO_3	95
Figure. IV.14 : Cinétique d'adsorption des différents colorants sur le charbon activé par H_2SO_4	96
Figure. IV.15 : Quantités des colorants fixées à l'équilibre le charbon activé par K_2CO_3	97
Figure. IV.16 : Quantités des colorants fixées à l'équilibre le charbon activé par H_2SO_4	97
Figure. IV.17 : Constantes de vitesse d'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois brute.....	99

Figure. IV.18 : Constantes de vitesse d'adsorption du rouge bemacon par la sciure de bois brute.....	99
Figure. IV.19 : Constantes de vitesse d'adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois brute.....	99
Figure. IV.20 : Constantes de vitesse d'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois brute.....	100
Figure. IV.21 : Constantes de vitesse d'adsorption du violet réactif par la sciure de bois brute.....	100
Figure. IV.22 : Constantes de vitesse d'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois brute.....	100
Figure. IV.23 : Constantes de vitesse d'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois traitée avec Fe.....	101
Figure. IV.24 : Constantes de vitesse d'adsorption du rouge bemacon par la sciure de bois traitée avec Fe.....	101
Figure. IV.25 : Constantes de vitesse d'adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois traitée avec Fe.....	101
Figure. IV.26 : Constantes de vitesse d'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois traitée avec Fe.....	101
Figure. IV.27 : Constantes de vitesse d'adsorption du violet réactif par la sciure de bois traitée avec Fe.....	102
Figure. IV.28 : Constantes de vitesse d'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois traitée avec Fe.....	102
Figure. IV.29 : Constantes de vitesse d'adsorption du tubantin brun par le charbon activé par K_2CO_3	103
Figure. IV.30 : Constantes de vitesse d'adsorption du rouge bemacon par le charbon activé par K_2CO_3	103
Figure. IV.31 : Constantes de vitesse d'adsorption du noir bezaktiv par le charbon activé par K_2CO_3	104
Figure. IV.32 : Constantes de vitesse d'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon activé par K_2CO_3	104
Figure. IV.33 : Constantes de vitesse d'adsorption du violet réactif par le charbon activé par K_2CO_3	104

Figure. IV.34 : Constantes de vitesse d'adsorption du vert acide 4G par le charbon activé par K_2CO_3	104
Figure. IV.35 : Constantes de vitesse d'adsorption du tubantin brun par le charbon activé par H_2SO_4	105
Figure. IV.36 : Constantes de vitesse d'adsorption du rouge bemaçon par le charbon activé par H_2SO_4	105
Figure. IV.37 : Constantes de vitesse d'adsorption du noir bezaktiv par le charbon activé par H_2SO_4	105
Figure. IV.38 : Constantes de vitesse d'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon activé par H_2SO_4	106
Figure. IV.39 : Constantes de vitesse d'adsorption du violet réactif par le charbon activé par H_2SO_4	106
Figure. IV.40 : Constantes de vitesse d'adsorption du vert acide 4G par le charbon activé par H_2SO_4	106
Figure. IV.41 : Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption des colorants sur la sciure de bois brute.....	109
Figure. IV.42 : Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption des colorants sur la sciure de bois traitée avec Fe.....	110
Figure. IV.43 : Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption des colorants sur le charbon activé par K_2CO_3	111
Figure. IV.44 : Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption des colorants sur le charbon activé par H_2SO_4	112
Figure. IV.45 : Effet du pH sur l'adsorption du tubantin brun sur la sciure de bois.....	114
Figure. IV.46 : Effet du pH sur l'adsorption du rouge bemaçon sur la sciure de bois.....	114
Figure. IV.47 : Effet du pH sur l'adsorption du noir bezaktiv sur la sciure de bois.....	114
Figure. IV.48 : Effet du pH sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur la sciure de bois.....	114
Figure. IV.49 : Effet du pH sur l'adsorption du violet réactif sur la sciure de bois.....	115

Figure. IV.50 : Effet du pH sur l'adsorption du vert acide 4G sur la sciure de bois.....	115
Figure. IV.51 : Effet du pH sur l'adsorption du tubantin brun sur le charbon activé.....	116
Figure. IV.52 : Effet du pH sur l'adsorption du rouge bemacron bemacron sur le charbon activé.....	117
Figure. IV.53 : Effet du pH sur l'adsorption du noir bezaktiv sur le charbon activé.....	118
Figure. IV.54 : Effet du pH sur l'adsorption l'orange anthraquinonique sur le charbon activé.....	118
Figure. IV.55 : Effet du pH sur l'adsorption du violet réactif sur le charbon activé.....	119
Figure. IV.56 : Effet du pH sur l'adsorption du vert acide 4G sur le charbon activé.....	119
Figure. IV.57 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du tubantin brun sur la sciure de bois.....	120
Figure. IV.58 : Effet la concentration initiale sur l'adsorption du rouge bemacron sur la sciure de bois.....	120
Figure. IV.59 : Effet la concentration initiale sur l'adsorption du noir bezaktiv sur la sciure de bois.....	121
Figure. IV.60 : Effet la concentration initiale sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur la sciure de bois.....	121
Figure. IV.61 : Effet la concentration initiale sur l'adsorption du violet réactif sur la sciure de bois.....	121
Figure. IV.62 : Effet la concentration initiale sur l'adsorption du vert acide 4G sur la sciure de bois.....	121
Figure. IV.63 : Effet la concentration initiale sur l'adsorption du tubantin brun sur le charbon activé.....	121
Figure. IV.64 : Effet la concentration initiale sur l'adsorption du rouge bemacron sur le charbon activé.....	121
Figure. IV.65 : Effet la concentration initiale sur l'adsorption du noir bezaktiv sur le charbon activé.....	122

Figure. IV.66 : Effet la concentration initiale sur l'adsorption l'orange anthraquinonique sur le charbon activé.....	122
Figure. IV.67 : Effet la concentration initiale sur l'adsorption du violet réactif sur le charbon activé.....	122
Figure. IV.68 : Effet la concentration initiale sur l'adsorption du vert acide 4G sur le charbon activé.....	122
Figure. IV.69 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Freundlich.....	123
Figure. IV.70 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge bemaçon par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Freundlich	123
Figure. IV.71 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Freundlich.....	124
Figure. IV.72 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Freundlich.....	124
Figure. IV.73 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Freundlich.....	124
Figure. IV.74 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Freundlich.....	124
Figure. IV.75 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Langmuir	124
Figure. IV.76 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge bemaçon par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Langmuir.....	124
Figure. IV.77 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Langmuir.....	125
Figure. IV.78 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Langmuir.....	125
Figure. IV.79 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Langmuir.....	125
Figure. IV.80 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Langmuir.....	125
Figure. IV.81 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Temkin.....	125

Figure. IV.82 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge bemacon par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Temkin.....	125
Figure. IV.83 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Temkin.....	126
Figure. IV.84 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Temkin.....	126
Figure. IV.85 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Temkin.....	126
Figure. IV.86 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois traitée avec Fe selon le modèle de Temkin.....	126
Figure. IV.87 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du tubantin brun par le charbon activé par H ₂ SO ₄ selon le modèle de Freundlich.....	126
Figure. IV.88 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge bemacon par le charbon activé par K ₂ CO ₃ selon le modèle de Freundlich.....	126
Figure. IV.89 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bezaktiv par le charbon activé par H ₂ SO ₄ selon le modèle de Freundlich.....	127
Figure. IV.90 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon activé par k ₂ CO ₃ selon le modèle de Freundlich.....	127
Figure. IV.91 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par le charbon activé par H ₂ SO ₄ selon le modèle de Freundlich.....	127
Figure. IV.92 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par par le charbon activé par K ₂ CO ₃ selon le modèle de Freundlich.....	127
Figure. IV.93 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du tubantin brun par le charbon activé par H ₂ SO ₄ selon le modèle de Langmuir.....	127
Figure. IV.94 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge bemacon par par le charbon activé par K ₂ CO ₃ selon le modèle de Langmuir.....	127
Figure. IV.95 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bezaktiv par le charbon activé par H ₂ SO ₄ selon le modèle de Langmuir.....	128
Figure. IV.96 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon activé par K ₂ CO ₃ selon le modèle de Langmuir.....	128
Figure. IV.97 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par le charbon activé par H ₂ SO ₄ selon le modèle de Langmuir.....	128

Figure. IV.98 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par le charbon activé par K_2CO_3 selon le modèle de Langmuir.....	128
Figure. IV.99 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du tubantin brun par le charbon activé par H_2SO_4 selon le modèle de Temkin.....	128
Figure. IV.100 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge bemacon par le charbon activé par K_2CO_3 selon le modèle de Temkin.....	128
Figure. IV.101 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bezaktiv par le charbon activé par H_2SO_4 selon le modèle de Temkin.....	129
Figure. IV.102 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon activé par K_2CO_3 selon le modèle de Temkin.....	129
Figure. IV.103 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par le charbon activé par H_2SO_4 selon le modèle de Temkin.....	129
Figure. IV.104 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par le charbon activé par K_2CO_3 selon le modèle de Temkin.....	129
Figure. IV.105 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Tubantin brun sur la sciure de bois.....	134
Figure. IV.106 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du rouge bemacon sur la sciure de bois.....	134
Figure. IV.107 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du noir bezaktiv sur la sciure de bois.....	134
Figure. IV.108 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur la sciure de bois.....	134
Figure. IV.109 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du violet réactif sur la sciure de bois.....	135
Figure. IV.110 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du vert acide 4G sur la sciure de bois.....	135
Figure. IV.111 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Tubantin brun sur le charbon actif.....	135
Figure. IV.112 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du rouge bemacon sur le charbon actif.....	135
Figure. IV.113 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du noir bezaktiv sur le charbon actif.....	135

Figure. IV.114 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur le charbon actif.....	135
Figure. IV.115 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du violet réactif le charbon actif.....	136
Figure. IV.116 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du vert acide 4G sur le charbon actif.....	136
Figure. IV.117 : Effet de la Température sur l'adsorption du Tubantin brun sur la sciure de bois.....	138
Figure. IV.118 : Effet de la Température sur l'adsorption du rouge bemaçon sur la sciure de bois.....	138
Figure. IV.119 : Effet de la Température sur l'adsorption du noir bezaktiv sur la sciure de bois.....	138
Figure. IV.120 : Effet de la Température sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur la sciure de bois.....	138
Figure. IV.121 : Effet de la Température sur l'adsorption du violet réactif sur la sciure de bois.....	138
Figure. IV.122 : Effet de la Température sur l'adsorption du vert acide 4G sur la sciure de bois.....	138
Figure. IV.123 : Effet de la Température sur l'adsorption du Tubantin brun sur le charbon actif.....	139
Figure. IV.124 : Effet de la Température sur l'adsorption du rouge bemaçon sur le charbon actif.....	139
Figure. IV.125 : Effet de la Température sur l'adsorption du noir bezaktiv sur le charbon actif.....	139
Figure. IV.126 : Effet de la Température sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur le charbon actif.....	139
Figure. IV.127 : Effet de la Température sur l'adsorption du violet réactif le charbon actif.....	139
Figure. IV.128 : Effet de la Température sur l'adsorption du vert acide 4G sur le charbon actif.....	139
Figure. IV.129 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois.....	140

Figure. IV.130 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption du rouge bemacon par la sciure de bois.....	140
Figure. IV.131 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois.....	141
Figure. IV.132 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois.....	141
Figure. IV.133 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption du violet réactif par la sciure de bois.....	141
Figure. IV.134 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois.....	141
Figure. IV.135 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption du tubantin brun par le charbon actif.....	141
Figure. IV.136 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption du rouge bemacon par le charbon actif.....	141
Figure. IV.137 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption du noir bezaktiv par le charbon actif.....	142
Figure. IV.138 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon actif.....	142
Figure. IV.139 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption du violet réactif par le charbon actif.....	142
Figure. IV.140 : Détermination des enthalpies en entropies de l'adsorption du vert acide 4G par le charbon actif.....	142

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément vital et une ressource indispensable à la vie sur terre. Tout comme l'air, celle-ci est un élément très important pour la survie de tout être vivant. C'est pour cette raison que la qualité de l'eau a toujours été considérée comme un facteur important pour assurer notre bien-être.

Avec le développement rapide et la croissance de l'industrialisation, la contamination de l'eau par les déversements est devenue un grave problème environnemental. Par conséquent, cette pollution a des effets dévastateurs sur les écosystèmes. Ainsi, privé d'une eau de qualité, les êtres vivants se retrouvent non seulement face à une pénurie d'eau potable, mais aussi exposés à de nombreuses maladies véhiculées par les eaux souillées.

L'industrie textile est considérée comme l'une des sources les plus polluantes dans le monde avec des rejets qui dépassent les cent millions de mètres cube par an [1]. En effet, celle-ci utilise les colorants dans la coloration des fibres et consomme un large volume d'eau et de produits chimiques pour le traitement du textile et rejette 17% à 20% de la quantité totale des colorants dans l'environnement au cours du processus de teinture [2]. Par conséquent, ces colorants peuvent être nocifs à la fois pour la santé mais aussi pour l'environnement puisqu'ils représentent un danger vu leurs effets toxiques cancérigènes ainsi que leurs structures complexes qui leur confèrent un caractère persistant et faiblement biodégradable [3,4].

Le contrôle de la pollution de cette ressource est devenu très important ces dernières années. Pour cela, plusieurs techniques ont été utilisées et développées afin de réduire ou éliminer la propagation de ces colorants tel que la dégradation biologique, la séparation membranaire, l'adsorption, les procédés d'oxydation avancées, la précipitation chimique et électrochimique.

De nos jours, l'utilisation d'adsorbants naturels dans l'adsorption des polluants demeure une solution fiable sur le plan économique et sanitaire présentant de nombreux avantages tels que [5,6] :

- Une manipulation facile ;
- Une énergie faible ;
- Un rendement élevé...

Dans ce contexte, ce présent travail a été orienté vers l'utilisation de matériaux naturels et peu coûteux tels que la sciure de bois et le charbon actif issu des coupures de cheveux humains (utilisé pour la première fois au niveau de notre laboratoire) dans l'adsorption des colorants textiles.

Afin de bien traiter ce sujet, le travail a été divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique donnant une vue générale sur la sciure de bois, le charbon actif, les coupures de cheveux, les colorants ainsi que le procédé d'adsorption.
- Le deuxième chapitre décrit les méthodes expérimentales employées pour l'analyse et la caractérisation physico chimique des matériaux utilisés ainsi que les protocoles suivis pour la préparation de ces derniers.
- Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation physico chimique des matériaux utilisés par les différentes méthodes ainsi que de la détermination spectroscopique des colorants employés.
- Le quatrième et dernier chapitre rassemble les résultats et discussion sur l'application des procédés de dépollution pour l'élimination des différents colorants par adsorption sur la sciure de bois et le charbon actif.

Ce travail a été clôturé par une conclusion générale qui a souligné les grandes lignes des résultats obtenus ainsi que quelques perspectives à réaliser.

Références

- [1] Kant. R, Textile dying industry an environmental hazard, Nat, Sci, 4: 22-26, **2012**.
- [2] Mandal. S, Natarajan. S, « Adsorption and catalytic degradation of organic dyes in water using $ZNO/ZN_xFe_{3-x}O_4$ mixed oxides » Journal of Environnement Cemistry Engineering 3: 1185-1193, **2015**.
- [3] Kadriavelu. K, Kavipriya. M, Radhika. M, Vennilamani. N, Pattabhi. S, Bioresource Technology, 87 (1) : 129, **2003**,
- [4] Jain. A.K, Gupta. V.K, Bhatnagar. A, Suhas, Journal of Hazardous materials, B101:31, **2003**,
- [5] Alsbaiee.A, Smith. BJ, Xiao. L, Ling. Y, Helbling. D.E, Dichtel. W.R, « Rapid removal of organic micropollutants from water by porous beta-cyclodextrin polymer » Nature, 529: 190-194, **2016**.
- [6] Zhou. L, Gao. C, Xu.W, « Magnetic dendritic materials for highly efficient adsorption of dyes and drugs » ACS Appl Mater Interfaces, 2: 1483-1491, **2010**.

CHAPITRE I :

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Le bois

I.1.1. Définition

Le bois est un matériau noble, naturel et vivant constituant l'essentiel du tronc et des branches d'un arbre (qu'il soit résineux ou feuillus). C'est un matériau de construction dont la transformation industrielle génère des sous-produits ainsi que des sciures pouvant être valorisées comme adsorbant, celui-ci est sans doute l'éco-matériau par excellence.

Le bois est un matériau bio polymérique ayant une structure cellulaire et poreuse présentant plusieurs niveaux de structure chacune bien organisées [1]. En effet, le caractère héréditaire de sa structure, son origine végétale ainsi que les conditions environnementales font que la structure possède d'étonnantes capacités de variabilité.

I.1.2. Structure du bois

I.1.2.1. Anatomie du bois

La figure. I.1 représente la structure d'un tronc d'arbre montrant les différents éléments constituant le bois [2].

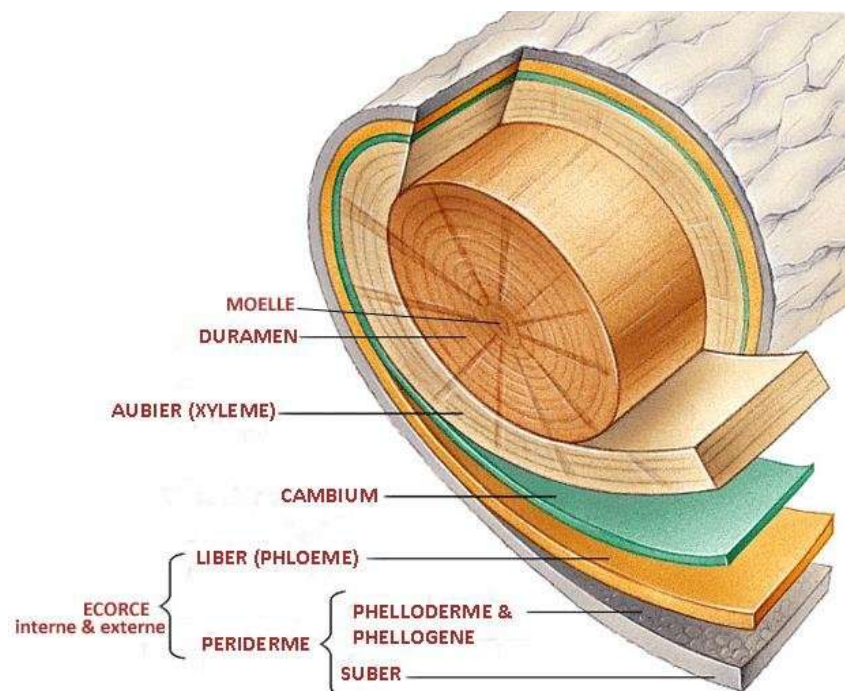


Figure. I.1. Structure du tronc d'un arbre.

a- L'écorce

L'écorce constitue une couche périphérique protectrice de l'arbre.

b- Le liber

Le liber ou phloème permet de faire circuler la sève élaborée [3].

L'écorce et le liber ont un rôle de protection imperméable pour l'arbre.

c- Le cambium

Le cambium est une couche mince située entre le bois et l'écorce qui a pour fonction d'assurer la division et la multiplication cellulaire. En effet, cette couche permet de transformer l'aubier en duramen tout en repoussant le liber vers l'écorce [3].

d- L'aubier

L'aubier se forme sous le cambium et constitue la partie vivante de l'arbre à membranes minces. Celui-ci assure à la fois le transport de sève brute ainsi que le stockage des éléments nutritifs. Au fur et à mesure de sa croissance, les vaisseaux composant l'aubier cessent peu à peu d'alimenter le cœur de l'arbre le transformant ainsi en partie morte [4].

e- Le duramen ou bois parfait

Appelé aussi bois mort puisqu'il ne contient que des cellules mortes et qu'aucune substance nutritive n'y circule [5]. Cette partie du bois est résistante face aux différents agents de dégradation puisqu'elle possède un taux de lignine important. Il possède une durabilité naturelle variant selon les essences ; en général celui-ci est peu ou pas imprégnable [6].

f- La moelle

La moelle constitue le point central du tronc. C'est la partie utile de l'arbre quand il est jeune et est constituée d'un ensemble de tissus spongieux qui résulte du xylème primaire.

I.1.2.2. Composition chimique du bois

a- La cellulose

La cellulose constitue la paroi des cellules qui est le composé majeur du bois présentant ainsi 40 à 45% de la masse totale avec un degré de polymérisation pouvant atteindre 3000 pour le bois [4]. C'est un homopolymère dont l'unité de base est le cellobiose ayant une structure linéaire qui confère au bois son caractère fibreux.

Cette structure polymérique linéaire est formée par des chaînes d'unités formées de β D-glucopyranose (résidus glucose) liées entre elles par des liaisons glycosidiques de type β (1-4). Les chaînes moléculaires s'associent entre elles par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaire formant des faisceaux appelés microfibrilles présentant à la fois des régions cristallines et d'autres régions amorphes [7].

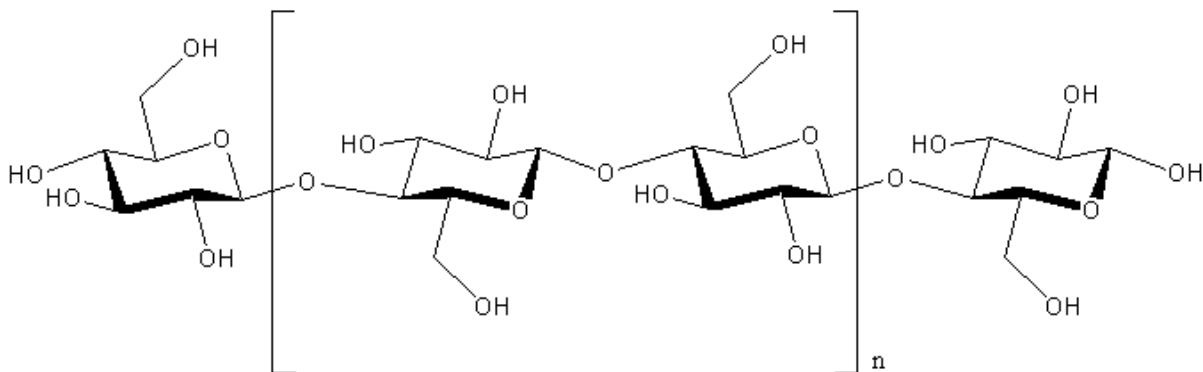


Figure. I.2. Structure de la cellulose [8].

b- Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides non cellulosiques omniprésents dans tous les végétaux représentant 20 à 35% de la constitution du bois ou le composant majoritaire est le xylane. La composition et la structure des hémicelluloses dépendent de l'espèce, des types cellulaires et des types de parois. En général, ceux-ci ont une structure amorphe, plus complexe que les celluloses, une masse moléculaire plus faibles que celle-ci ainsi que des structures moins régulières par la présence de différentes unités dans leurs chaînes [9].

Les sucres constitutifs des hémicelluloses peuvent être divisés en quatre groupes : les pentoses, les hexoses, les acides hexuroniques et les désoxy-hexoses (figure. I.3) [10].

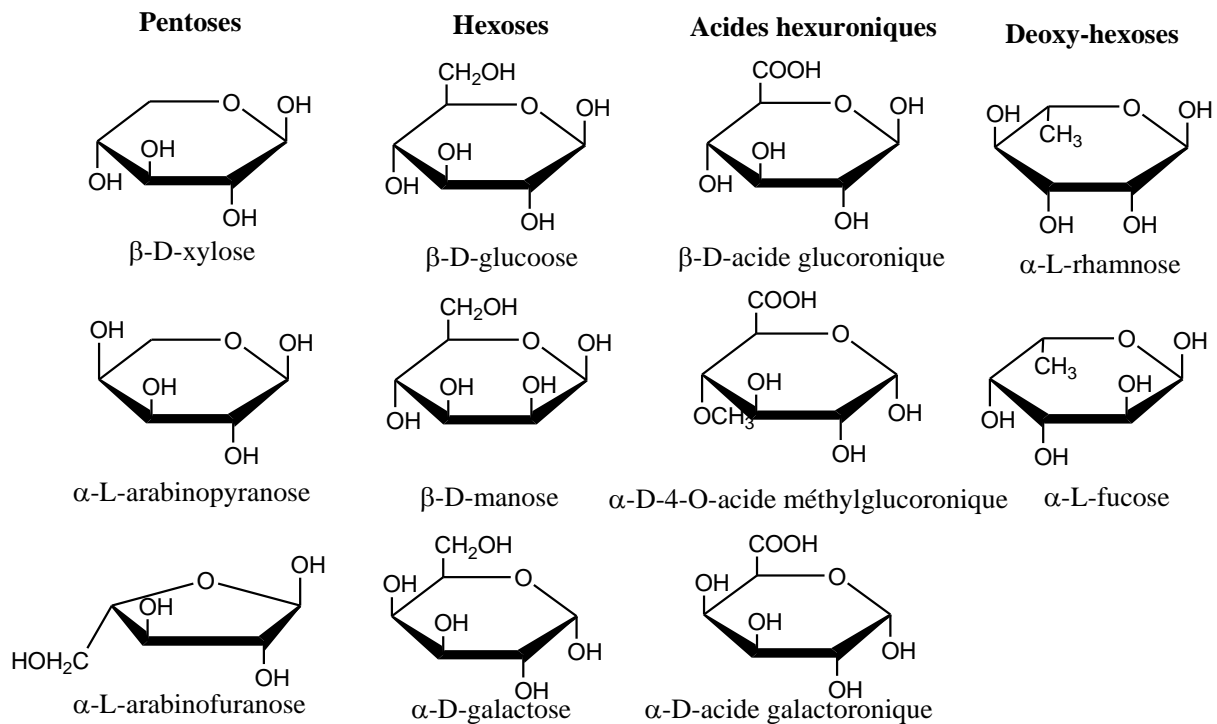


Figure. I.3. Les principaux sucres constitutifs des hémicelluloses.

c- La lignine

La lignine est le deuxième principal composant du bois (20 à 30% de sa masse totale) qui constitue la matrice rigide. Elle représente le second composé organique renouvelable le plus abondant sur terre après la cellulose. C'est un polymère phénolique tridimensionnel, amorphe, intégrée dans les parois cellulaires des végétaux à la fin du développement des cellules.

Les lignines présentent une masse moléculaire élevée. Ils résultent de la polymérisation de trois monolignols : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique [11] qui donneront les 3 unités : P-hydroxyphényl (H), guaiacyle (G) et syringyle (S) [12].

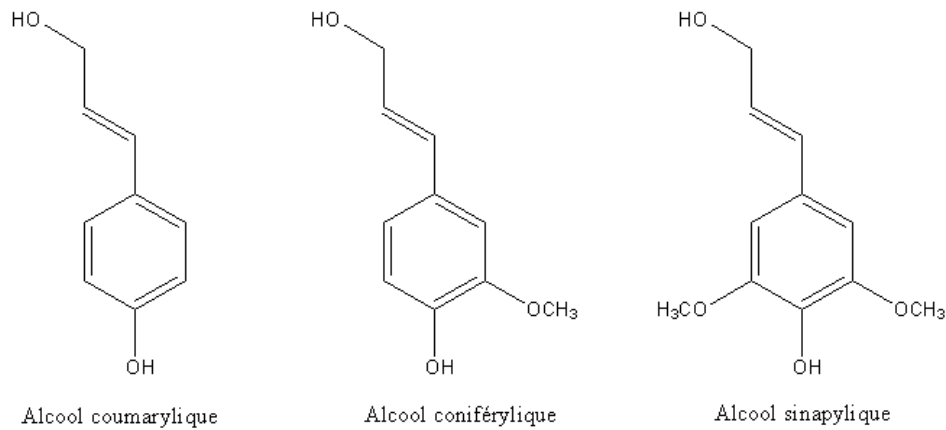


Figure. I.4. motif élémentaire de la lignine.

d- Les extractibles

Les extractibles sont des constituants pouvant être extraits du bois à l'aide des solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol ou encore le dichlorométhane. Ce sont des constituants non structuraux de faible masse moléculaire dont le taux et la composition est très variable d'une essence à une autre. Ils peuvent représenter jusqu'à 10% de la masse sèche du bois, généralement les résineux en contiennent plus que les feuillus. Ces derniers peuvent se situer dans les parois cellulaires du bois ou bien déposer à la surface des lumens ou bien dans les éléments anatomiques spécialisés tel que les canaux résinifères.

Les extractibles jouent un rôle déterminant sur la couleur, l'odeur, l'hygroscopicité, l'hydrophobie ainsi que la durabilité du bois malgré leur faible pourcentage [13]. Ceux-ci sont des composés qui peuvent être regroupés en trois familles : Les terpènes et terpenoïdes (composés constitués en grande partie d'hydrogène et de carbone), les composés phénoliques ainsi que les cires et graisses [14, 15].

Remarque

Des substances minérales en très faibles quantités (inférieur à 1%) sont aussi présentes dans le bois en plus des extractibles (principalement : K, Ca ; Mg, P, Fe et Mn).

I.2. Le charbon actif

I.2.1. Définition

Depuis sa découverte, le charbon actif est le premier matériau utilisé à grande échelle. Celui-ci est une substance carbonée qui présente un très haut degré de porosité ainsi qu'une surface spécifique élevée allant de 500 jusqu'à 2000m²/g [16].

Ce matériau est obtenu par pyrolyse d'un composé organique issu de fibres naturelles (noix de coco, chanvre, lin... [17-22]) ou encore synthétique (résine phénolique, poly-imides, polyamides... [23-30]).

I.2.2. Type de charbon actif

Le charbon actif est disponible sous 4 formes différentes :

- Charbon actif en poudre ;
- Charbon actif en granulé ;
- Charbon actif en bâtonnet ;
- Charbon actif en fibre.

I.2.3. Procédés de fabrication du charbon actif

L'obtention du charbon actif se fait en 3étapes :

- 1^{ère} étape : Séchage de la matière première.
- 2^{ème} étape : Pyrolyse ou carbonisation de la matière première :

Cette étape consiste à une décomposition thermique de matières carbonées et s'effectue à des températures inférieures à 700°C sous atmosphère inerte ou sous vide [31].

Dans cette étape, les hétéroatomes sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes se regroupent en réseau aromatique avec une structure en feuillet s'arrangeant d'une manière irrégulière provoquant ainsi des interstices donnant naissance à la porosité primaire du matériau carbonisé [32].

- 3^{ème} étape : L'activation :

Cette étape est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques afin d'assurer un meilleur développement des volumes des pores d'où la surface spécifique ainsi que la structure poreuse déjà créé lors de l'étape de carbonisation [33].

Cette activation permet d'éliminer les structures carbonées désorganisées.

- L'activation physique consiste en une oxydation thermique de la matière première et à ouvrir les pores bouchés par la pyrolyse (réaction avec la vapeur d'eau qui favorise une porosité aux dimensions larges [34, 35] ;
- L'activation chimique compte à elle est réalisée à des températures plus basses par l'ajout d'un agent chimique (acide phosphorique, acide sulfurique, la soude...) qui permet d'ouvrir les pores et d'oxyder la surface permettant ainsi d'obtenir une surface spécifique plus importante [36].

I.2.4. Propriétés du charbon actif

Les différentes propriétés du charbon actif sont fortement liées au type de la matière première ainsi qu'aux conditions de fabrication (le mode d'activation) :

I.2.4.1. Propriétés texturales

La texture du charbon actif est essentiellement caractérisée par 2 paramètres [37] :

- L'air spécifique,
- La porosité.

Ces propriétés texturales lui confèrent une capacité d'adsorption de plusieurs espèces chimiques ;

En effet, le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique ainsi qu'une distribution très variée de la taille des pores que l'on peut répartir en 3 groupe selon l'IUPAC (International Union Of pure and Applied Chemistry) [38] :

- Les macropores : les pores de largeur supérieur 50nm ;
- Les mésopores : les pores de largeur comprise entre 2 et 50nm ;
- Les micropores : les pores de largeur inférieure à 2nm et sont aussi appelées nanopores.

I.2.4.2. Propriétés chimiques du charbon actif

La présence d'hétéroatomes (O, H, métaux) ainsi que l'irrégularité de la structure microcristalline du charbon actif permettent la formation des groupements fonctionnels qui définissent les propriétés superficielles et chimiques (acido-basique) jouant un rôle important dans l'étape de l'adsorption.

Le charbon actif présente deux types de classement selon son caractère physico-chimique :

- Charbons type L : possède un caractère acide avec une surface naturelle hydrophile ;
- Charbons type H : possède un caractère basique avec une surface naturelle hydrophobe.

I.2.5. Qualités et performances du charbon actif [39]

Plusieurs caractéristiques autres que la porosité ou la surface spécifique sont importantes pour définir la qualité et les performances d'un charbon actif, on peut citer :

I.2.5.1. Le taux d'humidité

Le taux d'humidité consiste à quantifier l'eau physiquement liée au charbon actif et est exprimée avec une valeur qui varie entre 1 et 5% en masse de la teneur en eau.

I.2.5.2. L'indice de tétrachlorure de carbone

Généralement exprimé en pourcentage massique ou en cm^3/g , celui-ci représente la quantité de CCl_4 gazeux que peut adsorber le charbon actif.

I.2.5.3. L'indice de benzène :

L'indice benzène représente la quantité de benzène gazeux en cm^3 adsorbé par 1g de charbon actif.

I.2.5.4. L'indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène, exprimé en mg/g , peut être mesuré pour identifier les mésopores et les macropores. Cet indice est synonyme d'une forte capacité d'adsorption pour les grosses molécules.

I.2.5.5.L'indice d'iode :

L'indice d'iode permet, grâce à une solution d'iode de mesurer la microporosité d'un charbon actif et traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules. Cette valeur exprimée en mg/g est à corrélérer avec la surface spécifique.

I.2.6. Domaines d'utilisations du charbon actif

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines [39,40] :

- En catalyse il est utilisé pour la déchloration des eaux potables et autres liquides et aussi en tant que support catalytique ;
- En chimie, le charbon actif est utilisé pour le traitement des effluents liquides, la décoloration du sucre et la décaféination du café ;
- En purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimique et alimentaires ;
- En purification des eaux celui-ci est utilisé pour le traitement des eaux potables ou industrielles ;
- En filtration il est utilisé dans les systèmes de filtration de l'air contaminé ainsi que les systèmes de filtrations des aquariums, filtration des eaux potables, filtres à cigarette et masques à gaz ;
- En industrie le charbon actif est utilisé pour l'extraction de l'or des minerais par fixation de celui-ci, le stockage de l'hydrogène ainsi que le traitement des eaux usées...

I.2.7. Matière première utilisée pour produire le charbon actif

La matière première utilisée pour fabriquer le charbon actif dans notre travail est les coupures de cheveux.

I.2.7.1.Aperçu sur les cheveux

Un cheveu est un poil particulier qui a pour fonction de protéger la tête.

Les cheveux humains sont présents sous plusieurs formes (frisés, ondulés, souple...) qu'ils soient épais ou fins, ainsi que sous différentes couleurs (roux, blanc, noir...) en dépend de la race, de l'âge ou encore du sexe ainsi que des saisons. En effet ceux-ci peuvent varier d'une personne à une autre et d'un cheveu à un autre chez une même personne.

Le cheveu humain est un tissu complexe constitué de plusieurs composants morphologiques qui, à leurs tours sont riche en composés chimiques [41].

a- Anatomie des cheveux

Un cheveu humain comprend 3 parties principales :

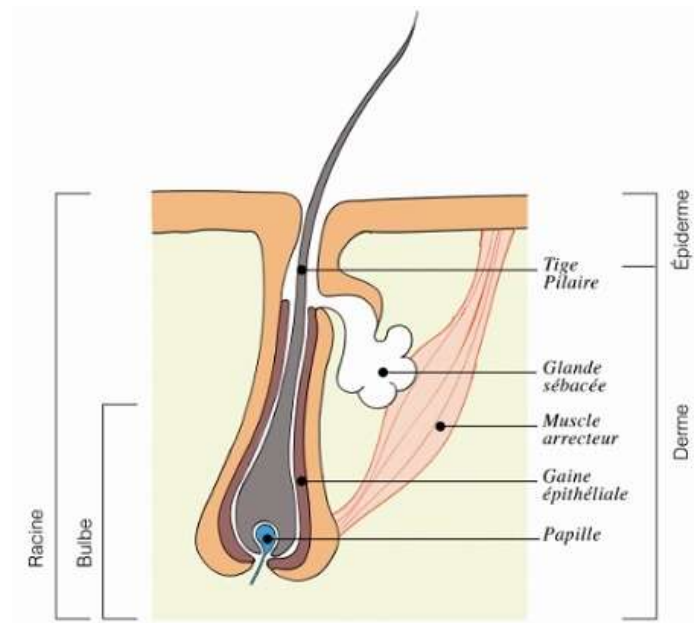


Figure. I.5. Constitution d'un cheveu [42].

- **La racine pileuse [43]**

Constitué par le bulbe celle-ci se trouve à la base du cheveu et est constitué par 2 parties :

- La matrice pileuse épithéliale qui comprend une zone germinative profonde responsable de la pousse du poil grâce au nombre important de division cellulaire, une zone pigmentée responsable de la mélanogénèse et riche en mélanocytes qui permet de pigmenter les cellules corticales et médullaires de la tige pileuse, ainsi qu'une zone de kératogénèse permettant de différencier le cheveu ainsi que sa structure ;
- La papille dermique qui consiste en un tissu conjonctif permettant la régularisation, la croissance ainsi que la nutrition du cheveu.

- **La tige pileaire**

Elle se situe au-dessus de l'orifice folliculaire et compte 3 couches :

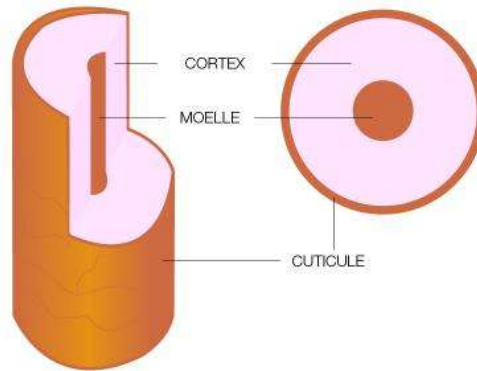


Figure. I.6. Coupe d'une tige pileaire.

- La moelle (ou zone médullaire) : Se situe au centre de la tige pileaire, elle peut s'agir d'un tube creux ou rempli de cellule et peut être totalement absent chez certaines personnes [44] ;
- Le cortex (ou zone corticale) : Etant le véritable corps de la fibre pileaire, le cortex représente la plus grande partie de celle-ci (90% du poids des cheveux) et est constitué de cellules épithéliales riches en kératine (responsable de la solidité, la résistance ainsi que de l'élasticité des cheveux) et en pigments (que produisent des mélanocytes) responsable de la couleur ;
- La cuticule ou écorce : Représente la couche externe de la tige pileaire constitué d'une couche de cellules sous forme d'écaille qui se superposent les uns aux autres. C'est une région résistante entourant le cortex formant ainsi une protection imperméable des agressions extérieures et leur procure brillance, douceur et souplesse.

- **Le follicule pilo-sébacé**

Cette partie est constituée d'un follicule pileux qui est une sorte de poche qui s'enfonce dans la peau jusqu'au derme, d'une glande sébacée qui produit du sébum et d'un petit muscle pilo-moteur responsable de la chair de poule.

b- Constitution chimique des cheveux

Les cheveux humains sont constitués de :

- **Kératine** qui représente le constituant majeur (97%) contient deux acides aminées riches en soufre (méthionine et cystine). Elle est produite par les kératinocytes qui sont des cellules constitutives des cheveux et a pour fonction de les solidifier ;
- **Mélanine** qui est un pigment produit par les mélanocytes (cellules présentes dans la peau) qui donne leurs couleurs aux cheveux. L'eumélanine est majoritaire dans les cheveux foncé (noir et brun) alors que la phéomélanine l'est dans les cheveux plus clair (jaune et orange) ;
- **Minéraux** dont les principaux sont le fer, le magnésium, le cuivre et le zinc qui sont indispensables à la bonne activité des cellules germinales de la matrice ;
- **Eau** ;
- **Lipides** en faibles quantités provenant du sébum (triglycérides, céramides, cholestérol, acides gras...);
- **Métaux à l'état de trace** provenant de l'extérieur.

I.3. Colorants

I.3.1. Définition

Dès l'antiquité, l'homme a employé les colorants d'origine minérale (terre colorée) puis a extrait les matières colorantes à partir de végétaux (l'indigo) et d'animaux (le carmin extrait de la cochenille) afin de les utiliser pour teindre ses habilles, dans la nourriture, ainsi que pour la décoration. Mais ce n'est qu'en 1858 que fut la découverte par hasard de la première matière colorante synthétique par William Henry Perkin, qui, pour soigner la malaria, a essayé de synthétiser la quinine artificielle en utilisant l'allyltoluidine et a réussi à produire l'aniline qui est un colorant basique [45].

Etant une substance naturelle ou synthétique, un colorant est un produit qui doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre d'autres substances d'une manière durable en s'y fixant [46]. En effet, cette substance possède des groupements chromophores et auxochromes qui lui confèrent la couleur et permettent sa fixation respectivement [47].

La présence de groupements auxochromes contribue à augmenter l'intensité de l'absorption et donc de la couleur. En effet l'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur.

La couleur est d'autant plus intense quand le groupe chromophore cède plus facilement un électron [48].

Le tableau. I.1 représente les principaux groupes chromophore et auxochrome [49-52].

Tableau. I.1 : Principaux groupes chromophore et auxochrome.

Groupes chromophore	Groupes auxochrome
Azo (-N=N)	Amine primaire (Amino-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂))
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H
Méthine (-CH=, -CR=)	Iodi (I ⁻)
Azométhine (-CH=NH)	Bromo (Br ⁻)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Chloro (Cl ⁻)
Azoxy (-N=N ou -N-N-)	

I.3.2. Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants sont basés soit sur la constitution chimique des colorants soit sur leurs méthodes d'applications aux différents substrats (textile, papier, plastique, cuir...) [53].

I.3.2.1. Classification chimique

Cette classification s'appuie principalement sur la nature du chromophore qui constitue le squelette de la molécule nécessaire à la coloration [54].

a- Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupement fonctionnel azo N=N reliant deux noyaux benzéniques. Ce sont les plus répandus puisqu'ils représentent 50% de la production mondiale des colorants [55,56].

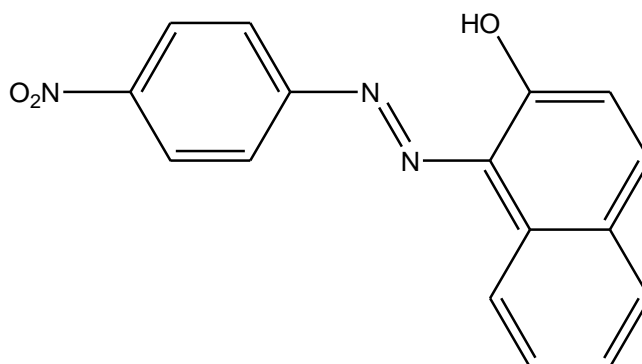


Figure. I.7. Structure du rouge para.

b- Colorants anthraquinoniques

L'antraquinone est un dérivé de l'anthracène dont la molécule de base est l'antraquinone.

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante et constituent la classe des colorants présentant les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. Ils représentent 20 à 25% du marché des colorants textiles [57].

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.

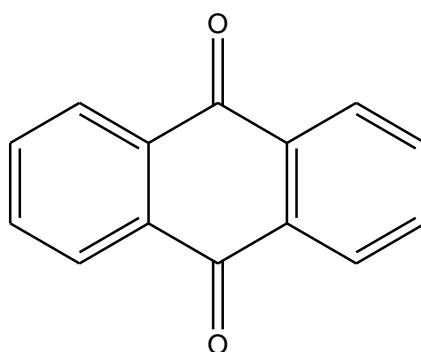


Figure. I.8. Structure de l'antraquinone.

c- Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes dérivent de l'indigo, d'où leur appellation. Les homologues sélénié, soufré, et oxygéné, du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Ils sont utilisés comme colorants en textile, en additifs en produits pharmaceutique et en confiserie et dans les diagnostics médicaux [58].

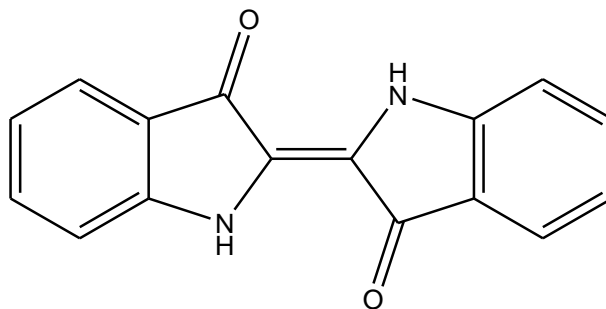


Figure. I.9. Structure de l'indigo.

d- Colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques qui sont dotés d'une intense fluorescence. Leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires [59].

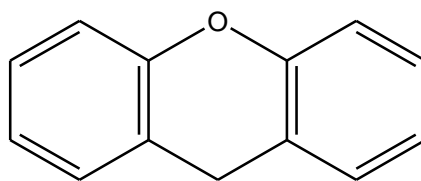


Figure. I.10. Structure du xanthène.

e- Colorants phtalocyanines (métaillifères)

Les colorants phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central et sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt ...) [60]. Ils sont utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

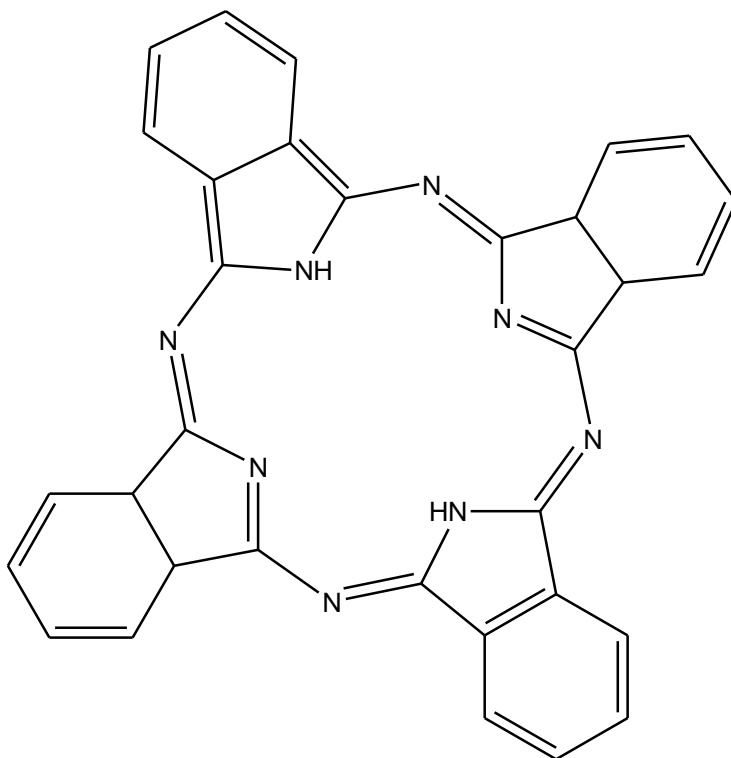


Figure. I.11. Structure du phtalocyanine.

f- Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés constituent une classe de colorant relativement ancienne et très limitée en nombre mais encore utilisée actuellement du fait de leurs prix modéré. En effet, ils ont une structure moléculaire simple caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou aminés) [61].

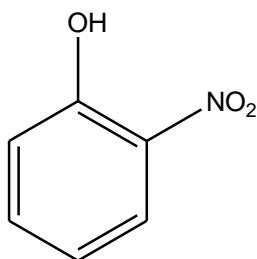


Figure. I.12. Structure de l'ortho nitrophénol.

g- Colorants triphénylméthanés

Le triphénylméthane est un dérivé du méthane. Celui-ci est composé de 3 cycles liés à un carbone central.

Les colorants triphénylméthanés constituent la classe de colorants synthétiques la plus ancienne. Ces colorants permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances et leur coloration est intense, ce qui leur a permis de conserver une certaine valeur commerciale malgré qu'actuellement, ces colorants sont moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques [62].

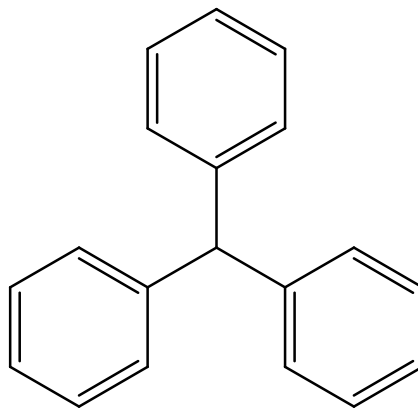


Figure. I.13. Structure du triphénylméthane.

I.3.2.2. Classification tinctoriale

Les différentes classes tinctoriales des colorants se définissent par leurs auxochromes. En effet, ces auxochromes sont des groupements ionisables qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, ainsi que de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat.

a- Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques sont ainsi dénommés puisqu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) ainsi que quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamides) en bain légèrement acide. Ce sont des colorants très solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [63].

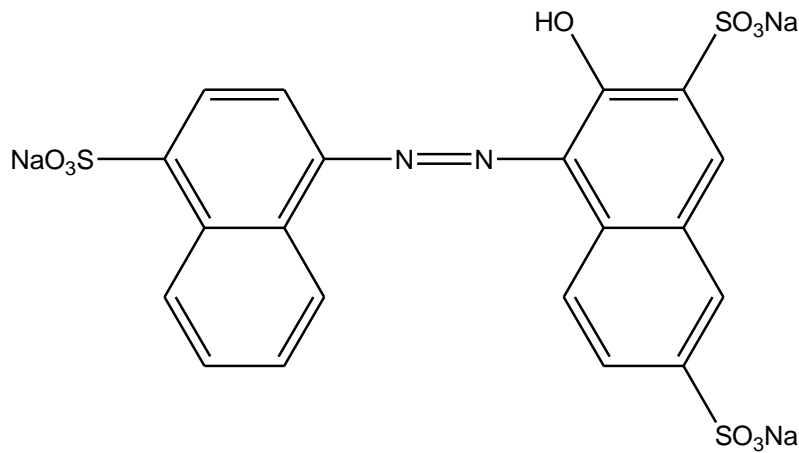


Figure. I.14. Structure du rouge acide.

b- Colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques ou basiques sont reconnus pour leurs nuances brillantes et sont essentiellement constitués de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Cette classe de colorants porte des ions positifs (sites cationiques) capable de se lier aux sites anioniques des fibres [64]. La solidité des colorants basique sur la laine et la soie est très faible. Avec l'apparition des fibres acryliques sur lesquels ces colorants permettent des nuances très vives et résistantes, ces derniers ont bénéficié d'un regain d'intérêt.

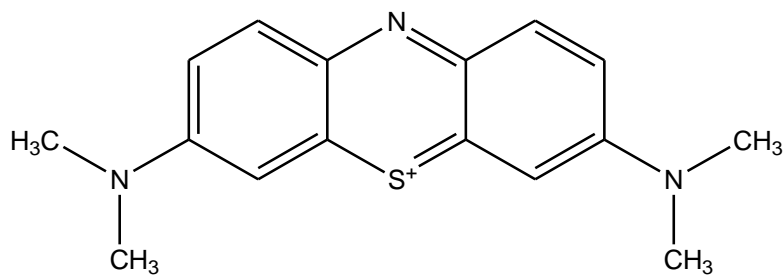


Figure. I.15. Structure du bleu de méthylène.

c- Colorants cuves

Les colorants cuves sont des colorants insolubles dans l'eau et doivent être transformés par réduction alcaline en leucodérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Les colorants cuves sont encore utilisés grâce à leur réputation de bonne résistance aux agents de dégradation [65].

d- Colorants à mordants

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières qui consiste à opérer en présence d'un hydroxyle métallique jouant le rôle d'agent intermédiaire pour établir une liaison entre la fibre textile et le colorant. En effet, les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel qui est capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer afin de donner différents complexes colorés avec le textile. Deux types peuvent être distingués [66] :

- **Colorants à complexe métallifère type 1 :1**

Ce sont des colorants qui ont un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire qui nécessitent l'utilisation de l'acide sulfurique.

- **Colorants à complexe métallifère type 1 :2**

Ce sont des colorants de la deuxième génération des colorants acides traités avec les métaux de mordantage tel que le chrome. Ce type teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides, soit en pH 4,5 à 5.

e- Colorants directs (substantifs)

Les colorants directs sont des colorants anioniques solubles dans l'eau qui se caractérisent par de longues structures moléculaires planes permettant aux molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine coton... les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van Der Waals et des liaisons hydrogènes [67]. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage...). Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans la participation de mordant. En outre, ces colorants sont d'une application facile et permettent d'obtenir une grande variété de coloris.

f- Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau et contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est due à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant une formation forte avec les fibres.

g- Colorants développés (ou azoïques insolubles)

Appelés aussi colorants au naphthol, ceux-ci sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, la fibre textile est trempée dans une solution basique de naphthol ou couplant puis imprégnée dans une solution froide d'un sel de diazonium afin de former le colorant. Suite à la réaction de couplage qui se produit entre un agent développeur (la base diazotée) et un agent de couplage, le colorant insoluble est directement synthétisé puis adhère grâce aux forces d'adsorption [68].

h- Colorants dispersés

Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont caractérisés par une certaine lenteur dans la montée des teintures, ce qui oblige à opérer à haute température et même sous pression [69]. Ils conviennent à la teinture des fibres peu polaires dont les groupements fonctionnels ne sont pas hydrolysables.

i- Colorants au soufre

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires. Ces derniers sont insolubles dans l'eau mais après réduction en milieu alcalin par le sulfure de sodium, ils sont convertis en espèces solubles. Ils sont ensuite réoxydés et retrouvent leur état insoluble d'origine dans la fibre. Ces colorants sont principalement utilisés pour les coloris foncés dans les tons noir, brun et vert étant donnée leurs procédés de fabrication peu coûteux [70].

I.3.3. Critère d'utilisation

La matière colorante utilisée doit impérativement répondre à un certain nombre de critères [71] :

- La résistance à l'abrasion ;
- La stabilité photolytique des couleurs ;
- La résistance à l'oxydation chimique, aux détergents et aux attaques microbiennes.

I.3.4. Toxicité des colorants

La production mondiale des colorants synthétique est de 800.000 tonnes/an [66] dont 17 à 20% sont rejetés dans l'environnement au cours du processus de teinture et représentent un danger potentiel pouvant affecter les organismes vivants ainsi que l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [72].

I.3.4.1. Les dangers évidents

- La couleur, l'odeur et la turbidité dues à l'accumulation des matières colorantes dans l'eau sachant qu'une coloration pourrait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10^{-6} g/L [73] ;
- L'eutrophisation ainsi que la sous oxygénation [74,75] ;
- Inhibition de la photosynthèse et perturbation des mécanismes naturels [76] ;

I.3.4.2. Les dangers à long terme

- La persistance ainsi que la bioaccumulation dues à leurs poids moléculaires élevés ainsi qu'à leurs structures complexes [77] ;
- La formation des sous-produits de chloration responsables du développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau [78-81].

I.3.5. Législation sur l'environnement

Dans le but de respecter les normes environnementales ainsi que la législation sur la qualité de l'eau, les concentrations des colorants dans les effluents doivent impérativement être contrôlées. En effet la législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. Ainsi, l'Algérie a mis au point un décret (Décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006) concernant les rejets d'effluents liquides industriels [82].

Le tableau.I.2 montre les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides de l'industrie textile selon le décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006 [82].

Tableau. I.2 : Tolérance a certaines valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides de l'industrie textile.

Paramètres	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations
Température (°C)	30	35
pH	6,5-8,5	6-9
DBO₅ (mg/L)	150	200
DCO (mg/L)	250	300
Matière décantable	0,4	0,5
Matière non dissoute	30	40
Oxydabilité	100	120
Permanganate	20	25

I.4. Adsorption

I.4.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico chimique d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide provoquant ainsi l'accumulation des molécules du soluté (adsorbat) sur la surface du solide (l'adsorbant) [83]. L'adsorption est une opération physique de séparation des mélanges qui permet l'élimination d'une substance par une autre de la phase dans laquelle elle se trouve [84].

Qualitativement, il s'agit du passage de l'espèce chimique de l'état dissout (phase liquide ou gazeuse) à l'état adsorbé (surface du solide) [85] impliquant ainsi l'existence d'attractions plus ou moins forte entre le soluté et la surface du solide mettant en jeu des énergies très variables selon la nature de ces attractions [86]. Le processus inverse de l'adsorption est la désorption [87].

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/solide), et donc le couple (adsorbat/adsorbant) [88].

I.4.2. Types d'adsorptions

Suivant la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention, deux types d'adsorptions sont distingués : L'adsorption physique et l'adsorption chimique [89-90].

I.4.2.1. Adsorption physique ou physisorption

Aussi connue sous le nom d'adsorption de Van Der Waals, la physisorption est un processus réversible qui se caractérise par des énergies faibles entre les molécules d'adsorbant composant la matrice solide et le substrat.

Ce phénomène est favorisé par un abaissement de température puisqu'il consiste essentiellement dans la condensation des molécules sur la surface du solide [91].

I.4.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Aussi connue sous le nom d'adsorption activée, celle-ci résulte d'une interaction chimique avec une formation d'une liaison chimique (covalente ou ionique) entre les molécules de l'adsorbant et l'adsorbat, générant ainsi de fortes énergies d'adsorption à haute température [93]. En effet la chimisorption se caractérise par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites très spécifiques de l'adsorbant.

Tableau. I.3 : Différences entre physisorption et chimisorption [91, 92].

Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaisons type Van Der Waals	Liaisons chimiques
Equilibre rapide dans l'établissement entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant	Equilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant
Température du processus relativement faible	Température du processus plus élevée
Chaleur d'adsorption faible (inférieur à 10Kcal/mol)	Chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs des réactions chimiques (supérieur à 10Kcal/mol)
Désorption facile	Désorption assez difficile
Réversibilité relativement facile	Irréversible

I.4.3. Facteurs influençant l'adsorption [93-95]

I.4.3.1. Facteurs liés à l'adsorbant (solide)

- La masse ;
- La structure, la taille ainsi que la surface spécifique ;
- La stabilité et la charge ;

I.4.3.2. Facteurs liés à l'adsorbat en solution

- Les forces ioniques ;
- Le pH et la température ;
- La concentration ;
- La vitesse d'agitation ;

Cependant nous pouvons aussi citer :

- Le temps de contact adsorbant/adsorbat ;
- Le rapport adsorbant/adsorbat
- L'affinité adsorbant/adsorbat

I.4.4. Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption conduit à la détermination de la capacité de fixation (q) en fonction du temps (t). L'équilibre d'adsorption est ainsi atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat.

Le calcul des quantités fixées est relativement simple et peut généralement être exprimé par la relation suivante (eq 1) [96] :

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} V \quad (1)$$

Avec

q_t : Quantité de l'adsorbat fixée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

C_t : Concentration de l'adsorbat à l'instant t (mg/L) ;

V : Volume de l'adsorbat (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

Grace à leurs simplicités et à leurs applications dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants, les deux modèles mathématiques établi par Lagergren et Elovich ont été choisis afin de déduire la constante de vitesse [97].

Pour le premier ordre de Lagergren, la constante de vitesse d'adsorption (K_v) est donnée par la relation suivante :

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = -\frac{K_v t}{2,3} \quad (2)$$

Pour le pseudo second ordre de Lagergren, la constante de vitesse d'adsorption (K') est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Pour le second ordre de Lagergren, la constante de vitesse d'adsorption (K) est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + Kt \quad (4)$$

Le modèle d'Elovich est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq_e}{dt} = \alpha \exp(\beta q_t) \quad (5)$$

Afin de simplifier l'équation d'Elovich, Chien et Cleyton (1980) [98] ont appliqué les conditions aux limites ($q_t=0$ à $t=0$) et ($q_t=q_t$ à $t=t$) ce qui a donné l'équation linéaire suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} + \ln(t) \quad (6)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g) ;

K_v , K' et K : constantes de vitesse d'adsorption du premier ordre (min^{-1}), du pseudo second ordre ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$) et du second ordre ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$) respectivement ;

t : temps de contact (min) ;

α : taux initiale d'adsorption ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}$) ;

β : constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption (g/mg).

I.4.5. Thermodynamique d'adsorption :

Tout phénomène d'adsorption est accompagné par un échange thermique [99] qu'il soit exothermique (si $\Delta H < 0$) ou endothermique (si $\Delta H > 0$). En effet, le principal critère qui permet de différencier la physisorption de la chimisorption est la chaleur d'adsorption ΔH qui est donnée par la relation de Gibbs Helmotz [100] :

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (7)$$

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

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

$$K_c = \frac{c_e}{c_0 - c_e} \quad (10)$$

Avec :

K_c : constante d'équilibre ;

ΔG : enthalpie libre (J/mol) ;

ΔH : variation de l'enthalpie (J/mol) ;

ΔS : variation de l'entropie (K^{-1} J/mol) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat ;

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre ;

T : température absolue (K) ;

R : constante des gaz parfaits ($8,314 K^{-1} J/mol$).

I.4.6. Isotherme d'adsorption

On appelle isotherme d'adsorption, la représentation de la quantité de l'adsorbat retenue en fonction de la concentration de celui-ci à l'équilibre à une température donnée [99]. Celles-ci sont en général exprimées sous forme d'équations mathématiques qui sont obtenues à partir de certaines expériences réalisées en réacteur statique [101]. Ces isothermes d'adsorption ne permettent pas d'expliquer les mécanismes d'adsorption et conduisent seulement à une comparaison des différents systèmes entre eux [102].

Les phénomènes d'adsorption sont souvent caractérisés par leur comportement isotherme puisque tous les systèmes adsorbants/adsorbat ne se comportent pas de la même manière.

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. Ainsi, la grande majorité des isothermes peut être classé en six types (figure I.16) selon la classification du BET [103].

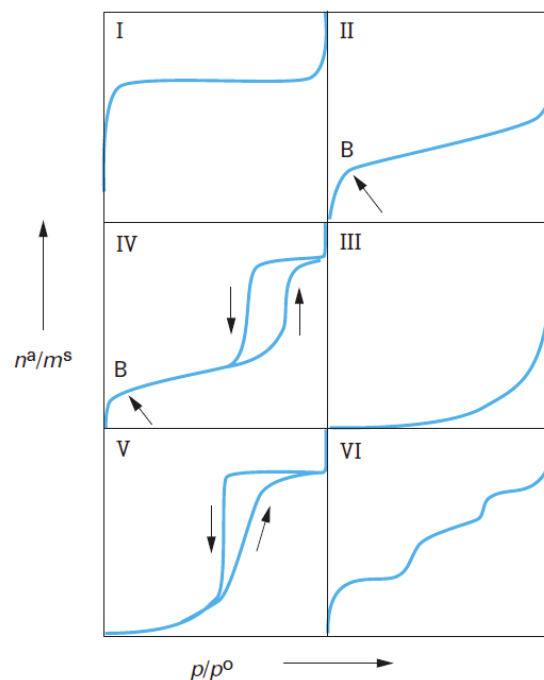


Figure. I.16 : Classification des isothermes selon B.E.T

- **Isothermes de type I**

Cette isotherme est caractéristique des composés non poreux ou entièrement microporeux ($d < 20\text{nm}$) pour lesquels la taille des pores ne permet qu'une adsorption en monocouche avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

- **Isothermes de type II et IV**

Ces isothermes correspondent à des solides macroporeux ($d > 500\text{nm}$). Ces types d'isothermes sont caractéristiques d'une adsorption en multicouche. (Le point B sur la figure correspond à la formation d'une monocouche.

- **Isothermes de type III et V**

Ce type d'isotherme correspond à l'adsorption des systèmes mésoporeux ($20\text{nm} < d < 500\text{nm}$). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

- **Isothermes de type VI**

Cette dernière isotherme présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

I.4.6.1. Modélisation de l'isotherme

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés. Ceux-ci sont basés sur une approche de surface tout en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume.

La capacité maximale d'adsorption est calculée à partir des modèles mathématiques rapportés dans la littérature et élaborés par Langmuir, Freundlich, Temkin, ou encore Brunauer Emmet et Teller.

a- Modèle de Langmuir

En vue de quantifier la capacité d'adsorption d'un matériau, la quantité maximale q_m est le paramètre retenu par Langmuir en tant qu'indicateur de la performance de l'adsorbant.

Ce modèle d'isotherme est l'un des plus connus et est donné par la relation suivante [104]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (11)$$

Cette équation peut être linéarisée comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (12)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gamme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L) ;

q_m : capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées) (mg/g) ;

b : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Si ce modèle est valable pour décrire les résultats expérimentaux, l'équation doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées :

$C_e/q_e = f(C_e)$, ce qui permet d'accéder aux constantes q_m et b .

b- Modèle de Freundlich

Cette isotherme éditée en 1894 par Freundlich est un modèle empirique qui permet de décrire les systèmes hétérogènes et peut être exprimé par la relation suivante [105]:

$$q_e = K C_e^n \quad (13)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat adsorbé par l'adsorbant à l'équilibre ;

C_e : concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre ;

K : constante de Freundlich (L/g).

n : intensité d'adsorption (généralement compris entre 0 et 1 ; et pour $n=0$ l'isotherme est linéaire).

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation en $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$ permet de déterminer K et n [106].

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K + n \text{Ln}C_e \quad (14)$$

c- *Modèle de Temkin*

Le modèle de Temkin 1940 [107] suppose que la chaleur de l'adsorption (fonction de la température) de toutes les molécules de la couche diminuerait de façon linéaire plutôt que logarithmique avec le taux de recouvrement similaire à l'équation de Freundlich [109].

L'isotherme de Temkin est généralement présentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln}(K_0 C_e) \quad (15)$$

La forme linéaire de cette l'isotherme est la suivante :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln}K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln}C_e \quad (16)$$

Avec :

$B = \frac{RT}{\Delta Q}$: constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (J/mol)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L) ;

T : température (K) ;

R : constante des gaz (8,13 K⁻¹ J/mol).

Références

- [1] Stevanovic.T, Perrin.D, Chimie du bois. Ed. Lausanne, **2009**.
- [2] Roignant. J, « Biologie du développement du bois en réponse à des sollicitations mécaniques environnementales » Thèse de doctorat de l'université Clermont Auvergne, **2018**.
- [3] Candelier. K, « Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermo dégradation du bois. Influence de l'intensité de traitement de l'essence et de l'atmosphère » Thèse de doctorat de l'université de Lorraine, **2013**.
- [4] Mermoud. F, « Gazéification de charbon du bois à la vapeur d'eau de la particule isolée au lit fixe continu » Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, **2006**.
- [5] Ghazil. S, « Etude de la migration des fluides dans le bois » Thèse de doctorat de l'université d'Henri Poincaré, Nancy 1, France, **2009**.
- [6] Jebrane. M, « Fonctionnalisation chimique du bois par transesterification des esters d'enol » Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux 1, **2009**.
- [7] Zhou. C, Wu. Q, « Recent development in applications of cellulose nano crystals for advanced polymer-based nanocomposites by novel fabrication strategies. In nanocrystals synthesis, characterization and application » InTech Open, **2012**.
- [8] Mohan. P, Pittman. C. U. J, Steel. P. H, « Pyrolysis of wood biomass for Bio-oil: A critical review» Energy and Fuel, 20: 848-889, **2006**.
- [9] Schell. H. V, Ulvskov. P, « hemicelluloses » Review Plant biology, 61: 263-289, **2010**.
- [10] Meullemiestre. A, « Valorisation des déchets de la filière « bois » en deux étapes : Isolation des molécules extractibles puis Fabrication de charbon actif. Cas du pin maritime » Thèse de doctorat de l'université de la Rochelle, **2014**.
- [11] Sjostrom. M, « Wood chemistry: fundamentals and application » Academic press INC, San Diego, **1993**.
- [12] Vanholme. R, Demedts. B, Morrel. K, Ralph. J, Boeyan. W, « Lignin biosynthesis and structure » Plant physiol, 153, 895-905, **2010**.
- [13] Amusant. N, Moretti. C, Richard. B, Prost. E, Nuzilland. J. M, Thevenon. M. F, « Chemical against wood destroy fungus » Holzolz Roh und werkst off, 65: 23-28, **2007**.

- [14] Horvah. A. L, « Solubility of structurally complicated materials» *Wood journal chemistry* 35: 77-92, **2006**.
- [15] Hillis. W. E, « Distribution, properties and formation of some wood extractives » *Wood Science and technology*, 5: 272-289, **1971**.
- [16] Al Mardini. F, « Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles » Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, **2008**.
- [17] Iwazaki. T, Obinata. O, Sugimoto. W, Takasu. Y, « High oxygen-reduction activity of silk-derived activated carbon » *Electrochemistry communications* 11:376-378, **2009**.
- [18] Phan. N. H, Rio. S, Faur. C, Coq. L. L, Cloirec. P. L, Nguyen. T. H, « Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute cocount) fibers for water treatment applications » *Carbon* 44:2569-2577, **2006**.
- [19] Reed. A. R, Williams. P. T, « Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis » *International Journal of Energy Research* 28 :131–145, **2004**.
- [20] Williams. P. T, Reed. A. R, « Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste » *Biomass and Bioenergy* 30: 144–152, **2006**.
- [21] Rosas. J. M, Bedia. J, Rodriguez. M.J, Cordero. T, « HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid » *Fuel* 88 :19–26, **2009**.
- [22] Aber. S, Khataee. A, Sheydaei. M, « Optimization of activated carbon fiber preparation from Kenaf using K_2HPO_4 as chemical activator for adsorption of phenolic compounds » *Bioresource Technology* 100: 6586–6591, **2009**.
- [23] Jones. C. W, Koros. W. J, « Carbon molecular sieve gas separation membranes-I. Preparation and characterization based on polyimide precursors », *Carbon* 32: 1419–1425, **1994**.
- [24] Martinez. A. A, Jamond. M, Montes. M. M. A, Tasch. J. M. D, « Microporous texture of activated carbon fibers prepared from aramid fiber pulp » *Microporous Materials* 11: 303–311, **1997**.
- [25] Pastor. A. C, Rodriguez. R. F, Marsh. H, Martinez. M. A, « Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures », *Carbon* 37: 1275–1283, **1999**.

- [26] Mangun. C. L, Daley. M. A, Braatz. R. D, Economy. J, « Effect of pore size on adsorption of hydrocarbons in phenolic-based activated carbon fibers », Carbon 36: 123–131, **1998**.
- [27] Wen. G, Naik. R, Cookson. P.G, Smith. S.V, Liu. X, Wang. X. G, « Wool powders used as sorbents to remove CO₂+ ions from aqueous solution » Powder Technology 197: 235–240, **2010**.
- [28] Wen. G, Rippon. J. A, Brady. P. R, Wang. X. G, Liu. X, Cookson. P. G, « The characterization and chemical reactivity of powdered wool » Powder Technology 193: 200–207, **2009**.
- [29] Rajkhowa. R, Wang. L.J, Wang. X, « Fabrication of ultrafine powder from Eri silk through attritor and jet milling powder technology » Powder Technology 191: 155–163, **2009**.
- [30] Patil. K, Rajkhowa. R, Dai. X. J, Tsuzuki. T, Lin. T, Wang. X. G, « Preparation and Surface Properties of Cashmere Guard Hair Powders » Powder Technology, **2013**.
- [31] Slokar. Y. M, Le Marechal. A. M, « Methods of décoloration of textile wastewater dyes and pigments» 37: 335-356, **1998**.
- [32] Osnick. J, « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués » Thèse de doctorat de l'université de Lion, **2009**.
- [33] Malik. R, Rametek. D. S, Wate. S. R, « Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon» Waste management, 27: 1129-1138, **2007**.
- [34] Tomas. K. V, Fileman. T. W, Readman. J. W, Waldock. M, « Antifouling paint biocides in the UK coastal environment and potential risks of biological effects » Mar Pollut Bull, 42: 677-688, **2001**.
- [35] Majoli. L, « Elaboration, characterization and performances of new hydrophobic adsorbents: application to malodorous atmospheres and / or loaded in volatile organic compounds » Thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Saint Etienne, **2005**.
- [36] Viswanathan. B, Indra Neel. P, Varadarajan. T. K, « Methods of activation and specific applications of carbon materials » National center for catalysis Research Department of Chemistry, **2009**.

- [37] Stuber. F, Font. J, Fortuny. A, Bengoa. C, Eftaxias. A, Fabregat. A, « Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater » Topics in catalysis, 33: 3-50, **2005**.
- [38] I.U.P.A.C, Recommendation for Nomenclature of Thermal Analysis, London, **1972**.
- [39] Sedira. N, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issus de noyaux de dattes » Mémoire magister de l'université de Mahamed Cherif Massaadia de Souk Ahras, **2013**.
- [40] Bouziane. N, « Elimination du 2-LERCapto-benzothiazole mpar voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Mémoire magister de l'université Mentouri, Constantine, **2009**.
- [41] Roger. G. E, « Hair follicle differentiation and regulation. International Journal development Biology, 48: 163-170, **2004**.
- [42] Pillon. F, Allaert. F. A, « Role de la complémentation orale pour lutter contre la chute de cheveux » Actualités pharmaceutiques n°509 : 39-40, Octobre **2011**.
- [43] Noye. A, « Les problèmes capillaires, les affections et pathologies du cuir chevelus : clinique, traitements et conseils à l'officine » thèse de l'université de Lorraine, **2013**.
- [44] Yong. F. C, Zhang. Y, Maikel. C. R, « The structure of people's hair » PeerJ 2: 6619, **2019**.
- [45] Universalis, Encyclopédie, « Les colorants », **2003**.
- [46] Nozet. H, « Textiles chimiques. Fibres modernes » Edition Eyrolles, **1976**.
- [47] Capon. M, Courilleu. V, Valette. M, « Chimie des couleurs et des odeurs » Nantes, **1999**,
- [48] Benguella. B, «Valorisation des argiles Algérienne : Application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen, **2009**.
- [49] Perrin. R, Pierre. S. J, « Chimie industrielle » 2ème édition, **1999**.
- [50] Van Der Zee. F. P, « Anaerobic azo dye reduction » Thèse de doctorat de Wageningen university the Netherlands, **2002**.
- [51] Zille. A, « Laccase Reaction for textile Applications » Thèse de doctorat University do Minho Escola of Engenharia, **2005**,
- [52] Bizani. E, Fytianos. K, Poullos. I, Tsiridis. V, « Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide » Journal of Hazardous Materials, 136: 85-94, **2006**.

- [53] Swamy. J, « The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor* » Thèse de doctorat de l'université de Kingston, Ontario, Canada March **1998**.
- [54] Zawlotzki. G. E, « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques » Thèse de doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, **2004**.
- [55] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), « Survey of azo-colorants in Denmark, toxicity and fate of azo dyes » **2007**.
- [56] Bauer. C, Jacques. P, Kalt. A, Photochemistry, Photobiology, 140: 87-92, **2001**.
- [57] Hassen. T, « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse » Thèse de doctorat de l'université de Monastir, Tunisie, **2014**.
- [58] Wang. S, Li. H, « Dye adsorption on unburned carbon- Kinetics and equilibrium » Journal of Hazardous Materials B, 126: 71-77, **2005**.
- [59] Kornbrust. D, Barfknecht. T, Environ, Mutagène, 7 :101-120, **1985**.
- [60] Bentahar. Y, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse » Thèse de doctorat de l'université de Nice-Sofia Antipolis, **2016**.
- [61] Gouarir. B, « Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques en milieu aqueux » Mémoire magister de l'université de constantine 1, **2009**,
- [62] Moumenine. S, « Elimination des polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant » Mémoire Ingénieur d'état de l'université de Tlemcen, **2011**.
- [63] Hammami. S, « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels » Thèse de doctorat de l'université Paris-Est et Tunis El manar, **2008**.
- [64] Chung K.T., Cerniglia C. E, « Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships », Mutat. Res. 277: 201-220 **1992**.
- [65] Wallace. T. R, « Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds » Mémoire Master de la faculté de Virginie, **2001**.

- [66] Benmanour. H, Boughzala. O, Dridi. D, Barillier. D, Chekir6Ghedira. L, Masrati. R, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau CRIBLAGE de la toxicité ET des méthodes de traitement » Revue des sciences de l'eau ; 24 : 209-238, **2011**.
- [67] De-Reguardati. S, Barthe. W, « Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico -chimiques », La garance des teinturiers, **2012**.
- [68] Smahi. Z, « Essai de valorization d'un déchet cellulosique : tige de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétique » Thèse de doctorat de l'université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, **2017**.
- [69] Zollinger. H, « Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments» Color chemistry, **1987**.
- [70] Teinures précieuses de la Méditerranée (Carcassonne-2000): Les fiches d'exposition de l'Encyclopedia Universalise, **2000**.
- [71] Zawlotski, Guivach. E, « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques » Thèse de doctorat de l'université Marnela Vallée, **2004**.
- [72] Mandal. S, Natarajan. S, « Adsorption and catalytic degradation of organic dyes in water using ZNO/ZN_xFe_{3-x}O₄ mixed oxides » Journal of Environnement Cemistry Engineering 3: 1185-1193, **2015**.
- [73] Willmott. N. J, Gutherie. J. T, Nelson. G, JSDC 114 : 38-41, **1998**.
- [74] Kebbiche. O, « Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants » Mémoire Magister de l'université Mentouri de Constantine, **1996**.
- [75] Manahan. S. E, « Environmental chemistry » Lewis Publisher, 6 s.l, **1994**.
- [76] Bousnoubra. I, Etude comparative de la photodegradation du vert de méthyl par divers procédés photochimiques enmilieu aqueux » Mémoire magister de l'université Mentouri, Constantine, **2010**.
- [77] Cooper. P, « Colour in dyestuff effluent» The society of dyers and colourists, Oxford, Aden Press, **1995**.
- [78] Ganesh. R, « Fate of azo dye in sludges» Virginia polytechnic institute and state university: s. n p19, **1992**.
- [79] Brown.M. A, Devito. S. C, « Critical review in environment» Sc. Tchn, 7: 405-414, **1993**.
- [80] Culp. S. J, Beland. F. A, Heflich. R. H, « Mutation research » 55-63, **2002**.

- [81] Mills. C, Bull. R. J, Cantor. K. P, « Maladie chronique au Canada » Rapport d'un groupe d'expert, p 3, **1998**.
- [82] Journal Officiel de la République Algérienne réglementant les rejets d'effluents liquides industriels, Décret exécutif n °06-141 du 19 Avril **2006**.
- [83] Arris. S, « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous-produits de céréale » Thèse de doctorat de l'université de Constantine, **2008**.
- [84] Bendiaf. H, « Adsorption du thorium IV par la bentonite sodique fonctionnalisée par la maghenite » Mémoire master de l'université de Tlemcen, **2014**.
- [85] Ferhat. M, « Co adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculent minéral et biologique » Mémoire de magister de l'université Mouloud Maammeri de Tizi Ouzou, **2012**.
- [86] Tizaoui. K, « Elimination des métaux lourds par une argile marneuse : Application au traitement des lixiviat des déchets urbains CET de Saf Saf » Thèse de doctorat de l'université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, **2019**.
- [87] Iglezakis. V, Grigoropoulou. H, « Effect of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors » Journal of Hazardous Materials, B112: 37-43, **2004**.
- [88] Padilla-Ortega. S, Leyva-Ramos. R, Flores-Cano. J. V, Chemical Engineering journal 225: 535-546, **2013**.
- [89] Rachidi. M. H, « Etude de l'adsorption de l'Octaéthylpropyrine de nickel sur les apatites phosphocalciques » **1994**.
- [90] Mechrafi. E, « Adsorption, desorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux » **2002**.
- [91] Gherbi. N, « Etude expérimentale et identification des processus de retention des cations métalliques par des matériaux naturels » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine, Algérie, **2008**.
- [92] Hayati. B, Maleki. A, Najafi. F, Daraei. H, Gharibi. F, Mckay. G, Journal of molecular liquids, 273: 428-430, **2017**.
- [93] Zenasni. B. M, « Caractérisation et valorisation d'un gisement d'argile kaolinique de la région de Bechar : Application à la dépollution des eaux » Thèse de doctorat de l'université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes, Algérie, **2014**.
- [94] Bekouche. S, « Etude de l'adsorption du phenol sur le TiO₂ » Mémoire de magister de l'université Mentouri de Constantine, **2013**.

- [95] Daniel. G, Trans Farad, **1951**.
- [96] Wang. S, Nan. Z, Li. Y, Zhao. Z, « The chemical bonding of copper ions on kaolin from Suzhou, China » Journal of Desalination, 228: 97-107, **2009**.
- [97] Lagergren. S, « About the theory of so-called adsorption of soluble substances» Vetenskapsakad, Handbook, 24: 1-39, **1898**.
- [98] Chen. S. H, Clayton. W.R, « Application of Elovich Equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils», Soil Science Society of America Journal, 44: 265-268, **1980**.
- [99] G. Rytwo and E. Ruiz-Hitzky. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 71 (751-759), **2013**.
- [100] Viera. M. G. A, Almeida Neto. A. F, Gimenes. M. L, Da Silva. M. G. C, Journal of Hazardous Materials, 177: 362-371, **2010**.
- [101] Bellir. L, « Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges » Thèse de magistère de l'université mentouri-Constantine. **2002**.
- [102] Slejko. E. L, Dekker. M, « Adsorption technology: a step by step approach solutions to process evaluation and application ». New York, **1985**.
- [103] Brunauer. S, Emmett. P. H, Teller. E, « Adsorption of gases in multimolecular layers» Journal Amer. Chem. Soc. 60: 309-319, **1938**.
- [104] Langmuir. I, «The constitution and fundamental properties of solids and liquids», Journal American Chemical society, 38: 2221-2295, **1916**.
- [105] Freundlich. H, « Colloid and capillary chemistry» Methuen, London, **1926**.
- [106] Zhou. M. L, Martin. G, Taha. S, Santanna. F, « Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase on to activated carbon » Water research 32 n°04: 1109, **1998**.
- [107] Tempkin. M. I, Pyzhev. V, « Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst » Acta Chim USSR 12: 327-356, **1940**.

CHAPITRE II :
METHODES
EXPERIMENTALES

Ce chapitre regroupe les divers matériels et méthodes utilisés pour la réalisation de cette étude, particulièrement les produits chimiques employés, les protocoles expérimentaux ainsi que les différentes méthodes de caractérisation et d'analyses expérimentales.

II.1. Adsorbants utilisés

La sciure de bois utilisée au cours de ce présent travail a été fournie à partir des copeaux de bois rouge récoltés dans des menuiseries.

Le charbon actif utilisé dans cette étude est issu des cheveux collectés à partir des salons de coiffures.

II.2. Polluants utilisés

Les six colorants textiles utilisés au cours de cette étude sont regroupés dans le tableau. II.1.

Tableau.II.1 : Type et provenance des colorants textiles.

Colorant	Type	Provenance
Tubantin Brun	Direct (Substantif)	EATIT Tlemcen
Rouge Bemaçron	Dispersé	EATIT Tlemcen
Noir Bezaktiv	Réactif	EATIT Tlemcen
Orange Anthraquinonique	Anthraquinonique	Moscou Russie
Violet Réactif	Réactif	Moscou Russie
Vert Acide 4G	Acide	Moscou Russie

*EATIT : Entreprise Algérienne de Textile Industriel et Technique.

II.3. Produits utilisés

Tous les produits employés dans ce travail sont regroupés dans le tableau. II.2.

Tableau. II.2 : Propriétés des produits employés.

Produit	Provenance	Pureté (%)	Masse molaire	Densité (g/cm ³)
H ₂ SO ₄	SIGMA ALDRICH	95-97	98,08	1,84
CH ₃ COOH	SIGMA ALDRICH	99-100	60,05	1,05
HCl	SIGMA ALDRICH	39,5-38	36,46	1,19
NaOH	SIGMA ALDRICH	≥98	40	2,13
KOH	PARNEAC	98	56,11	2,12
FeCl ₂ .4H ₂ O	SIGMA ALDRICH	≥99	198,81	3,16
FeCl ₃	SIGMA ALDRICH	97	162,20	2,9
NH ₃ (aqueux)	RIEDEL DE HAEN	30-33	35,05	0,73
K ₂ CO ₃	/	99-100	138,20	2,43
KNO ₃	SIGMA ALDRICH	99	101,1	2,11

II.4. Préparation des matériaux

II.4.1. Sciure de bois

a- Sciure de bois brute

La sciure de bois a été broyée puis tamisée afin d'obtenir différents diamètres. Les différentes particules obtenues ont été lavées abondamment avec de l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés puis séchées dans une étuve à 70°C pendant 24h.

Pour la réalisation de ce présent travail, les particules de diamètres entre 2 et 1mm ont été retenues.



Figure. II.1. Sciure de bois brute.

b- Sciure de bois traitée avec l'eau distillée

Le procédé de traitement de la sciure de bois consiste à mettre en contact 5g de sciure de bois brute dans un litre d'eau distillée sous agitation à température ambiante durant 4h. La sciure de bois est par la suite récupérée puis séchée dans une étuve à 50°C pour une durée de 24h.

c- Sciure de bois traitée avec H₂SO₄/CH₃COOH/NaOH/KOH

Le procédé de traitement de la sciure de bois avec H₂SO₄, CH₃COOH, NaOH ou bien le KOH consiste à mettre en contact 5g de sciure de bois brut dans un litre de solution 0,1N sous agitation à température ambiante. Après 4h de contact, la sciure de bois est récupérée, lavée avec de l'eau distillée, puis séchée dans une étuve à 50°C pendant 24h.

d- Sciure de bois traitée avec le fer

Le protocole consiste à mettre en contact dans un bécher deux litres d'eau distillée avec 45g de FeCl₃, 20g de FeCl₂ et 400g de sciure de bois brute sous agitation pendant 10min à température ambiante. Ajouter en goutte à goutte 150mL de NH₃ (15%) puis sécher le mélange obtenu à 110°C dans une étuve pendant 2h.

II.4.2. Charbon actif issus des cheveux

Il existe plusieurs procédés de préparation du charbon actif dans la littérature qu'elle soit physique ou chimique. Néanmoins, le procédé chimique a fait l'objet de nombreuses études vu qu'IL se fait à basse température et à un cout d'activation faible [1, 2]. Cette méthode permet l'obtention de charbon actif de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et une grande surface spécifique [3].

Les cheveux récupérés ont été découpés, lavés abondement avec de l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés puis séchés dans une étuve à une température allant de 50 à 70°C.

a- Activation avec le carbonate de potassium

Pour l'activation avec le K₂CO₃, 10g de coupures de cheveux ont été introduit dans une solution de carbonate de potassium 20% pour une durée de 24h. Après ce temps, les cheveux ont été lavés 5fois avec 200mL d'eau puis séchés dans une étuve à 50°C.

Ces derniers ont ensuite subi une pyrolyse à 10°C/min avec une température initiale allant de l'ambient jusqu'à 450°C.



Figure. II.2. Charbon activé avec K_2CO_3 .

b- Activation avec l'acide sulfurique

Un mélange (cheveux/ H_2SO_4 95%) a été préparé avec un ratio 1 :3 et mis sous agitation pendant 30min à 85°C puis lavé 5fois avec 50mL d'eau puis séché dans une étuve à 100°C.



Figure. II.3. Charbon activé avec H_2SO_4 .

II.5. Qualités et performances du charbon actif

II.5.1. Taux d'humidité, indice tétrachlorure de carbone et indice benzène

Cette technique consiste à mettre en contact 0,5g de charbon actif avec les vapeurs d'eau, de tétrachlorure de carbone et de benzène séparément sous hotte pour une durée d'une semaine.

Le volume du liquide adsorbé par 1g d'adsorbant est calculé en utilisant l'eq (1) :

$$V^s = \frac{m_f - m_i}{m_i \rho} \quad (1)$$

Où :

V^s : le volume du liquide en cm^3 adsorbé par g d'adsorbant (charbon actif) ;

m_i : la masse initiale du charbon actif avant contact avec le liquide (g) ;

m_f : la masse finale du charbon actif après contact avec le liquide (g) ;

ρ : La densité du liquide.

II.5.2. Indice de bleu de méthylène

L'adsorption du bleu de méthylène s'effectue à partir d'une solution de colorant à 0,15% afin de déterminer le nombre de milligrammes de bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif.

Pour cela, il suffit de mettre en contact 50mL de ce colorant avec 0.5g de charbon actif sous agitation pendant 20min, pour ensuite procéder à la centrifugation de la solution à 3000tr/min pour une durée de 15min puis définir son absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre.

L'activité d'adsorption du charbon par le colorant (A_{MB}) en mg pour 1 g de produit est calculée à l'aide de l'eq (2) :

$$A_{MB} = \frac{(C_1 K - C_2 k) \cdot 0,05}{m} \quad (2)$$

Où :

C_1 : la concentration en masse de la solution initiale de l'indicateur (mg / dm^3) ;

C_2 : la concentration en masse de la solution après mise en contact avec du charbon actif (mg/dm^3) ;

K : le facteur de dilution de la solution ;

0,05 : le volume de la solution indicatrice prise pour clarification (dm^3) ;

m : la masse de l'échantillon de charbon actif (g).

II.5.3. Indice d'iode

Cette technique consiste à mettre en contact 50mL de solution d'iode 0,1N en contact avec 0,5g de charbon actif sous agitation pendant 15min pour ensuite titrer 10mL de cette solution avec une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N.

Le pourcentage d'activité d'adsorption pour l'iode (X) est calculé à l'aide de l'eq (3) :

$$X = \frac{(V' - V'') \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 50}{10 \cdot m} \quad (3)$$

Où :

V' : le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nécessaire pour titrer 10mL de solution initiale d'iode (avant contact avec le charbon actif) (mL) ;

V'' : le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nécessaire pour titrer 10mL de solution finale d'iode (après contact avec le charbon actif) (mL) ;

m : la masse du charbon actif (g) ;

50 : le volume d'iode mis en contact avec le charbon actif (50mL) ;

0,0127 et 100 : coefficients.

II.6. Préparation des solutions

Pour la réalisation des expériences, une solution mère de concentration 1000mg/L a été préparée à partir de chaque colorant textile.

II.6.1. Cinétique d'adsorption

a- Test en BATCH

Largement utilisés dans le domaine des sols pollués grâce à leurs facilités de mise en œuvre et leur coût relativement faible, les tests en batch étaient essentiellement conçus pour déterminer certains paramètres physico chimiques du sol et sont généralement destinés à l'étude de la cinétique du mouvement ainsi qu'à étudier les isothermes d'adsorption et de désorption [4].

Le principe de cette méthode est de mettre une phase solide en contact avec une phase liquide sous agitation pendant un temps suffisant permettant d'atteindre l'équilibre.

Ces tests en batch sont aussi utilisés dans l'évaluation de l'influence spécifiques de certains facteurs comme le pH, la température, la vitesse d'agitation ainsi que la concentration initiale... [5].

b- Cinétique d'adsorption

Afin d'effectuer l'étude de la cinétique d'adsorption des six colorants textiles sur la sciure de bois à température ambiante, un volume de 0,3L de solution colorée à la concentration de 100mg/L a été mis en contact à $t=0$ min avec 1g d'adsorbant dans un bécher de 0,6L sous agitation moyenne.

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption des six colorants textiles sur le charbon actif à température ambiante, un volume de 0,1L de solution colorée à la concentration de 100mg/L a été mis en contact à $t=0$ min avec 0.1g d'adsorbant dans un bécher de 0,6L sous agitation moyenne.

Afin de déterminer la concentration instantanée de l'adsorbat, l'échantillon est centrifugé à 5000tr/min pendant 10min à l'aide d'une centrifugeuse (Sigma 1-6P) et le surnageant est ensuite dosé par un spectrophotomètre UV-visible (type Optizen POP) à la longueur d'onde spécifique pour chaque colorant.

L'étude de l'influence de certains paramètres liés au milieu sur les cinétiques d'adsorption des solutions colorées sur les différents adsorbants tel que la température, la vitesse d'agitation, la concentration initiale ainsi que le pH ont été effectués.

II.7. Techniques expérimentales

II.7.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

a- Principe

La spectrométrie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse fonctionnelle qui est basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [6].

Le principe de l'analyse consiste à introduire une quantité d'échantillon à analyser dans l'appareil à infrarouge qui émet par la suite des radiations qui traversent l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquence et donne un graphique du pourcentage de radiations transmises en fonction des nombres d'ondes.

b- Analyses

Les échantillons sont préparés sous forme de pastille en mélangeant 0,002g de produit à analyser avec 0,2g de KBr tous deux en poudre.

Le bromure de potassium ne présente aucune bande d'adsorption, toutes les bandes enregistrées sont donc propre au composé étudié.

Tous les spectres Infra-Rouge ont été obtenus dans une gamme de longueur d'onde entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1} à l'aide du spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum Two au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen.

II.7.2. Diffraction des rayons X (DRX)

a- Principe

La méthode de diffraction des rayons X est aujourd'hui très employée pour l'étude des matériaux cristallisés constituant ainsi un puissant moyen d'identification de leur nature et structure du fait de l'arrangement de leurs atomes selon des plans cristallins spécifiques [7].

C'est une analyse non destructive basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques [8].

Le principe de cette méthode consiste à appliquer un rayonnement monochromatique de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 10nm sur l'échantillon à analyser qui conduit à l'excitation des atomes qui émettent à leur tour des radiations dans toutes les directions. Ceci conduit à l'apparition de raies dans un diffractogramme représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ . A chaque angle de diffraction correspond une distance réticulaire d_{hkl} donnée par la loi de Bragg représentée par l'eq 4 [9] :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Où n est un nombre entier qui correspond à l'ordre de la diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé, d est la distance réticulaire et θ est l'angle de diffraction.

b- Analyse

Les échantillons à analyser sont réduits en poudre puis déposés sur des lames d'aluminium sous forme de pellicule d'épaisseur uniforme puis introduits dans l'appareil.

Les spectres ont été obtenus en utilisant un diffractomètre type Rigaku Miniflex 600 de l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen opérant à température ambiante.

II.7.3. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET

a- Principe

La surface spécifique ou l'aire massique d'un échantillon peut être obtenue par la méthode BET (Brunauer, Emmett and Teller) [10]. La détermination de cette dernière repose sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption obtenu expérimentalement par l'adsorption de l'azote à une température voisine de son point d'ébullition, ce qui permet de déterminer le volume V_m nécessaire pour recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire de N_2 d'où la surface spécifique de l'échantillon à analyser.

La transformée BET est donnée par l'éq (5) :

$$\frac{P}{V_a(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

Avec

V_a : volume adsorbé à la pression relative P/P_0 ;

V_m : volume adsorbé à la monocouche ;

C : constante énergétique avec $C = e^{\frac{E_1-E_l}{RT}}$,

E_1 : énergie d'adsorption de la première couche adsorbée du gaz,

E_l : énergie de liquéfaction du gaz,

Si le système étudié suit ce modèle BET, le tracé de l'équation BET $\frac{\frac{P}{P_0}}{V_a[1-\frac{P}{P_0}]}$ vs. $\frac{P}{P_0}$ est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine donnent accès à V_m et C.

La surface spécifique est alors donnée par l'eq (6) :

$$S_{BET} = n \cdot N \cdot A_m \quad (6)$$

Avec :

n : nombre de moles de gaz contenues dans la monocouche qui est égal à V_M/V_m ,

V_M : volume occupé par une molécule d'azote,

N : nombre d'Avogadro,

A_m : surface recouverte par la molécule d'azote adsorbée.

b- Analyse

En introduisant l'échantillon dans la cellule de mesure de l'appareil, la surface spécifique des adsorbants a été déterminée par adsorption/désorption d'azote à 77,35K pour 3h de dégazage.

L'analyse BET a été effectuée au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen en utilisant un appareil type NOVA 1000e Quantachrome instruments Device.

II.7.4. Analyses thermogravimétriques (ATG)

a- Principe

L'analyse thermogravimétrique est une méthode qui permet de mesurer le degré d'avancement d'une réaction et de caractériser la vitesse des réactions hétérogènes des substances solides, du moment que celles-ci s'accompagnent d'une variation de masse [11,12].

Le principe de cette méthode est basé sur la mesure de la perte de masse en fonction du temps et de la température.

Cette perte de masse est contrôlée par plusieurs facteurs (les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés ainsi que les conditions opératoires).

Le degré d'avancement et le pourcentage de perte de masses sont donnés par les eq (7) et (8) respectivement :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (7)$$

$$\% = \frac{m_t}{m_0} \times 100 \quad (8)$$

Où m_0 est la masse initiale, m_t est la masse à un instant t et m_f est la masse finale.

b- Analyse

Les échantillons à analyser sont introduits dans l'appareil d'analyse pour une durée d'environ 1h30min à une température allant de l'ambient jusqu'à 800°C pour une vitesse de montée de 10°/min.

L'analyse du charbon activé a été effectuée au laboratoire d'application des électrolytes et des poly électrolytes organique de l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, et celui de la sciure de bois brute et dopée au fer à l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen.

II.7.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

a- Principe

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images haute résolution de la surface des échantillons à étudier.

Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction des électrons émis par une cathode avec l'échantillon à analyser qui génèrent différents signaux permettant la reconstitution de la morphologie de surface sous forme d'images [13].

Cette méthode permet de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et d'effectuer une analyse qualitative [14].

b- Analyse

La morphologie de la sciure de bois brut et traitée avec le fer a été obtenue en introduisant les différents échantillons dans un dispositif modèle HITACHI TM-1000 à l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen.

Un microscope électronique couplé à l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) a été utilisé afin d'obtenir le pourcentage massique des éléments présents à la surface des différents échantillons. Cette analyse a été effectuée à l'université Dimitri Mendeleïev à Moscou en Russie.

II.7.6. Mesure de la capacité d'échange ionique (C.E.I)

a- Principe

La capacité d'échange ionique peut être définie comme étant le nombre de cations ou d'anions possible de substituer aux ions compensateurs présents au niveau du matériau.

b- Analyse

Pour la détermination de la capacité d'échange ionique, une quantité de 0,1g de matériau a été mise en contact pendant 24h avec :

- 100mL de HCl 0,1N et 2 gouttes de phénophtaléine puis titrée par la suite par NaOH 0,1N afin d'avoir la capacité d'échange cationique ;
- 100mL de NaOH 0,1N et 2 gouttes de phénophtaléine puis titrée par la suite par HCl 0,1N afin d'avoir la capacité d'échange anionique ;

Le calcul de la capacité d'échange ionique s'effectue en appliquant l'éq (9) :

$$CEI = \frac{(C_i - C_f)}{m} V_t \quad (9)$$

Où :

CEI : capacité d'échange ionique (mol eq/g) ;

C_i : concentration initiale du titrant (N) ;

C_f : concentration finale du titrant (N) ;

V_t : volume du titrant (mL) ;

m : masse de l'adsorbant (g),

II.7.7. pH point zero charge (pH_{pzc})

a- Principe

Le pH du point zéro charge ou point de charge nulle est défini comme étant la valeur du pH pour laquelle la surface de l'adsorbant est électriquement neutre [15]. C'est un paramètre très important dans le phénomène de l'adsorption, en particulier lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans le mécanisme.

b- Analyse

Le pH_{pzc} a été obtenu en utilisant la méthode de la dérive du pH [16]. Cette méthode consiste à mettre en flacons fermés 50mL de solution de KNO_3 0,1M dont le pH initial (variant entre 2 et 12) est ajusté avec une solution de NaOH (0,1M) ou de HCl (0,1M) en contact avec 0,5g d'adsorbant. Après 24h d'agitation moyenne à température ambiante, le pH final est déterminé. Le pH_{pzc} est le point de l'intersection de la courbe $pH_f - pH_i = f(pH)$ avec l'axe horizontale.

II.7.8. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

a- Principe

L'analyse spectrophotométrique UV-visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Cette technique utilise la loi de Beer Lambert eq (10) selon laquelle l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (10)$$

Le principe consiste à introduire la solution à analyser (dont la longueur d'onde maximale a été déterminée auparavant avec le même principe) dans une cuve qui à son tour est introduite dans le spectrophotomètre. L'échantillon est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde comprise entre 200 et 800nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent au composé analysé une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés.

Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé. L'étude de ce rayonnement permet d'obtenir l'absorbance de l'échantillon d'où la concentration.

a- Analyse

La longueur d'onde maximale de chaque colorant a été déterminée à partir de solutions préparées par dilution d'une solution mère de 1000mg/L à l'aide d'un spectrophotomètre type Perkin Elmer au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement.

Les colorants utilisés dans cette étude ont été dosé par la spectrométrie UV-visible à l'aide de l'appareil Optizen POP au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement. Ainsi les absorbances des différents échantillons ont été obtenues d'où les concentrations déterminées à l'aide des courbes d'étalonnages $A=f(C)$.

Références

- [1] El Hannafi. N, Boumakhla. M.A, Berrama. T, Bendjemaa. Z, « Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores : modeling and optimization » *Desalination* 223: 264-268, **2008**.
- [2] Muthanna. J.A, Dhedan. S.K, « Equilibrium isotherm and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes based activated carbons » *Fluide phase Equilibria* 317: 9-14, **2012**.
- [3] Gueye. M, Blin. J, Brunshwing. C, « Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H_3PO_4 » Journée scientifique du 2iE Campus 2iE Ouagadougou, 6^{ème} édition 4-8 avril **2011**.
- [4] Tizaoui. K, Mémoire magister « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algérienne » Université Aboubekr Belkaid Tlemcen, **2013**.
- [5] Bounacer. A, Mémoire master « Adsorption du fer, cobalt, et nickel par la marne argileuse en solution aqueuse Université » Aboubekr Belkaid Tlemcen, **2015**.
- [6] Wolf. S. P, Dean. R. T, *Journal of biochemistry* 234-399, **1996**.
- [7] Moore. D. M, Reynolds. R. C, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals* 2nd edition, Oxford University Press.
- [8] Ghayaza. M, « Réactivité argiles- polluants métalliques : simulation des barrières argileuse des sites de stockage de déchets » Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, **2012**.
- [9] Haddou. M, « dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédé Fenton, photo-Fenton et photocatalyse » Thèse de doctorat de l'université Toulouse III-Paul Sabatier, **2010**.
- [10] Brunauer. S, Emmett. P. H, Teller. E, « Adsorption of gases in multimolecular layers» *Journal Amer. Chem. Soc.* 60: 309-319, **1938**.
- [11] Wendlandt. W, Wiley. J, *Thermal analysis* 3rd edition, USA, **1986**.

- [12] Williams, « Pyrolysis thermogravimetric analysis of tyres and tyres components » Fuel 74: 1277, **1995**.
- [13] Ameer. N, « Préparation de nano matériaux à base d'or et de fer application en réactions d'oxydation allylique d'oléfines » thèse de doctorat de l'université Aboubekr Belkaid Tlemcen, **2014**.
- [14] Lesage. O, « Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : étude d'un procédé de décharge plasma a pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté » thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie-Paris VI, **2014**.
- [15] Liu. J, Li. W.Y, Liu. Y, Zeng. Q, Hong. S, « Titanium (IV) hydrate based on chitosan template for defluoridation from aqueous solution » Appl. Surfaceence., 293 : 46-54, **2014**.
- [16] Jin. Y, Row. K. H, « Adsorption isother of ibuprofen with molecular imprinted polymer Korean » Journal. Chem. Eng, 22(2) : 264-267, **2005**.

CHAPITRE III :
CARACTERISATION
DES MATERIAUX

III.1. Caractérisation des matériaux

III.1.1. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les échantillons des sciures de bois ainsi que des charbons actifs ont été analysés sous forme de poudre en utilisant une pastille de KBr et les spectres résultants ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les spectres obtenus sont représentés dans les figures. III.1 jusqu'à III.9.

a. Sciure de bois

Les figures. III.1-III.7 représentent les spectres infrarouges de la sciure de bois brute, traitée avec : l'eau distillée, CH_3COOH (1N), H_2SO_4 (1N), NaOH (1N), KOH (1N) et Fe respectivement.

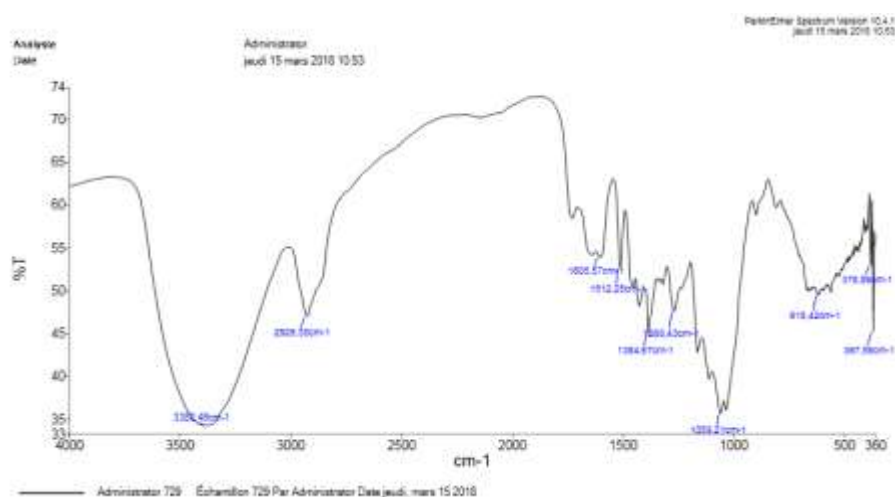


Figure. III.1. Spectre IRTF de la sciure de bois brute.

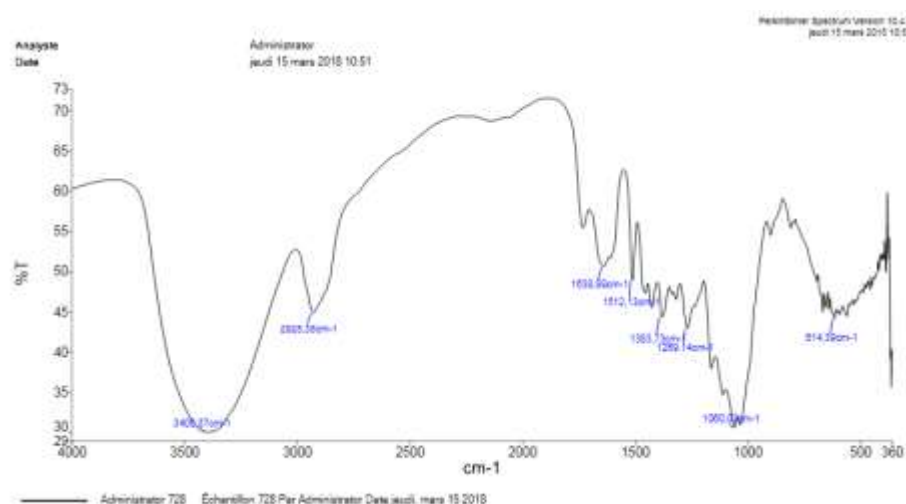


Figure. III.2. Spectre IRTF de la sciure de bois traitée avec l'eau distillée.



Figure. III. 3. Spectre IRTF de la sciure de bois traitée avec CH_3COOH .

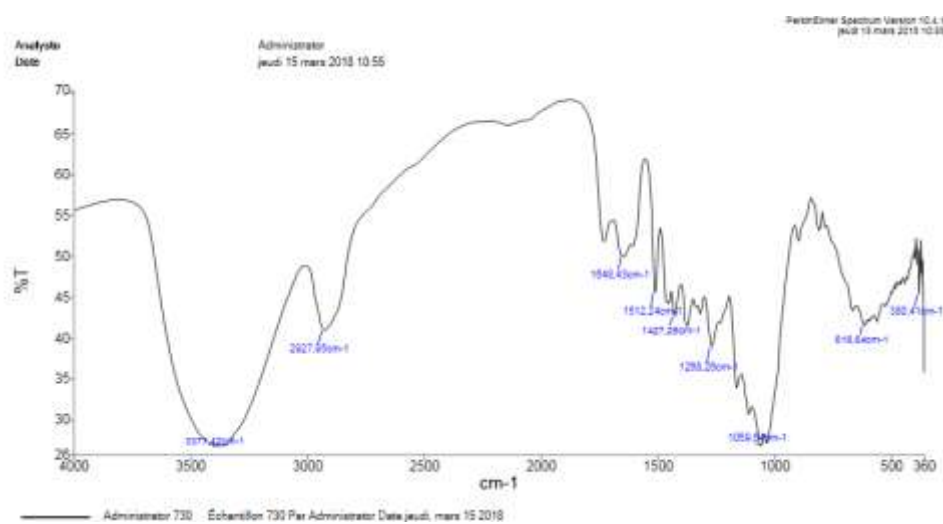


Figure. III.4. Spectre IRTF de la sciure de bois traitée avec H_2SO_4 .

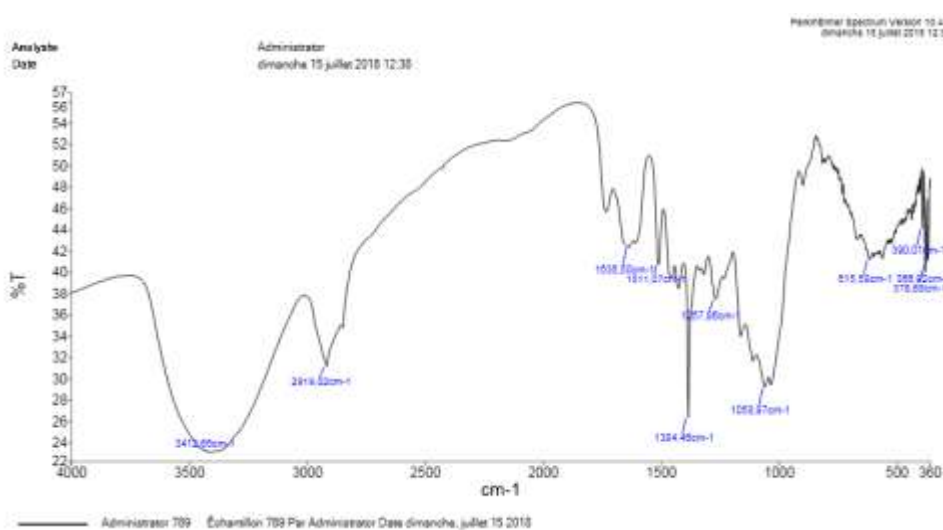


Figure. III.5. Spectre IRTF de la sciure de bois traitée avec NaOH .

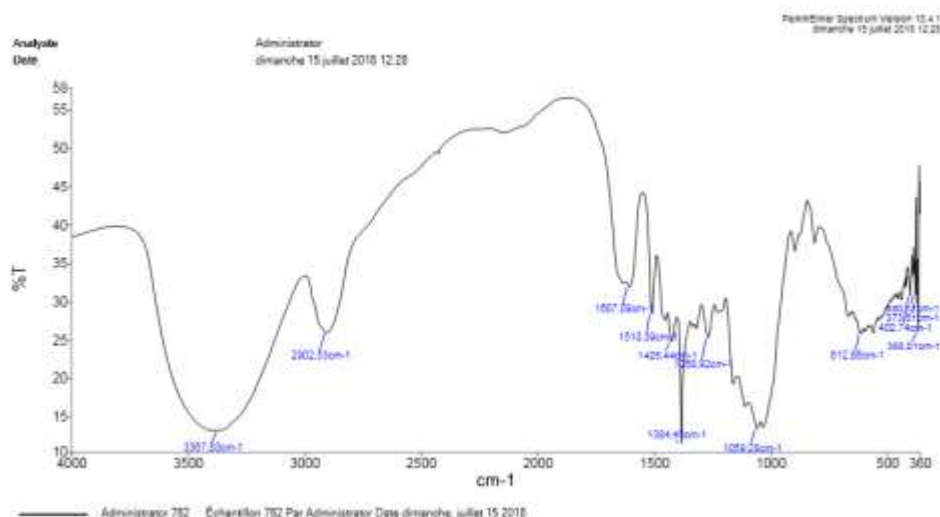


Figure. III.6. Spectre IRTF de la Sciure de bois traitée avec KOH.

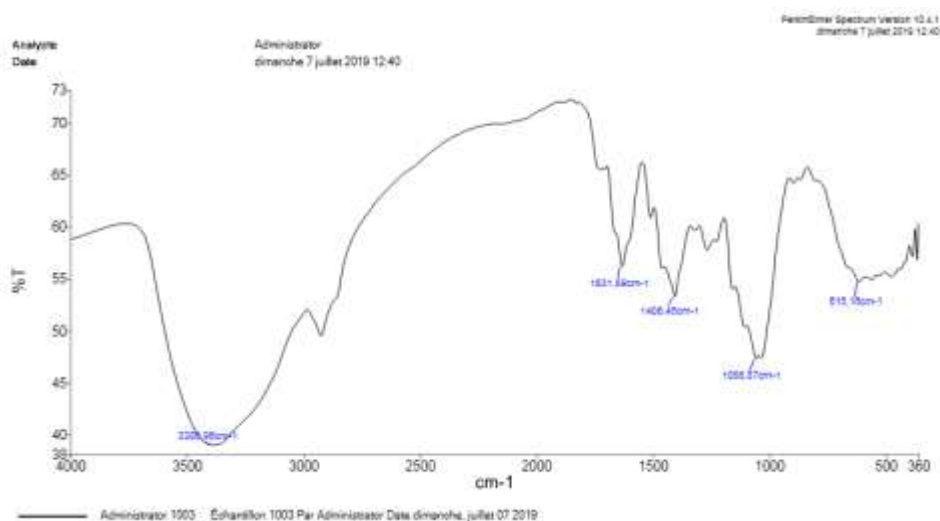


Figure III.7. Spectre IRTF de la Sciure de bois traitée avec Fe.

Les spectres infrarouges obtenus ont révélé la présence de bandes avec la même attribution dont les caractéristiques les plus importantes [1-4] ont été rassemblées dans le tableau. III.1.

Tableau. III.1 : Résultats de la spectroscopie IRTF des sciures de bois.

Fréquences (cm ⁻¹)							Attribution des bandes
SDB	SDB traitée avec						
Brute	H ₂ O (1N)	CH ₃ CO OH (1N)	H ₂ SO ₄ (1N)	NaOH (1N)	KOH (1N)	Fe	
3380	3400	3407	3377	3412	3367	3386	Elongation des bandes intramoléculaires du groupement OH de la structure aromatique et aliphatique du phénol (groupe de la lignine et de la cellulose)
2926	2928	2926	2927	2919	2902	2926	Elongation asymétrique du groupement C-H de la cellulose
1640	1638	1642	1648	1636	1620	1631	Vibration de valence C=C du cycle aromatique de la lignine
1512	1512	1511	1512	1511	1510	1512	Déformation du groupement C=C du cycle aromatique de la lignine
1384	1383	1384	1384	1384	1384	1406	Déformation du groupement O-H
1059	1060	1058	1059	1059	1059	1056	Vibration de valence des groupements C-O et C-O-C de la cellulose
890-618	890-614	890-560	890-616	890-615	890-612	615	Déformation du groupement C-H de la cellulose

b. Charbon actif

Les figures. III.8 et III.9 représentent les spectres infrarouges du charbon activé par le K_2CO_3 et le charbon activé par le H_2SO_4 .

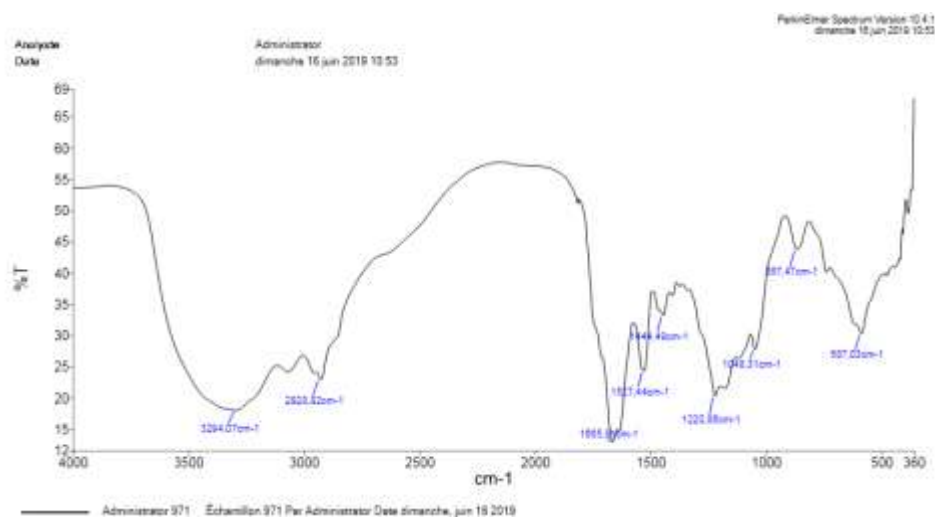


Figure. III.8. Spectre IRTF du charbon activé par K_2CO_3 .

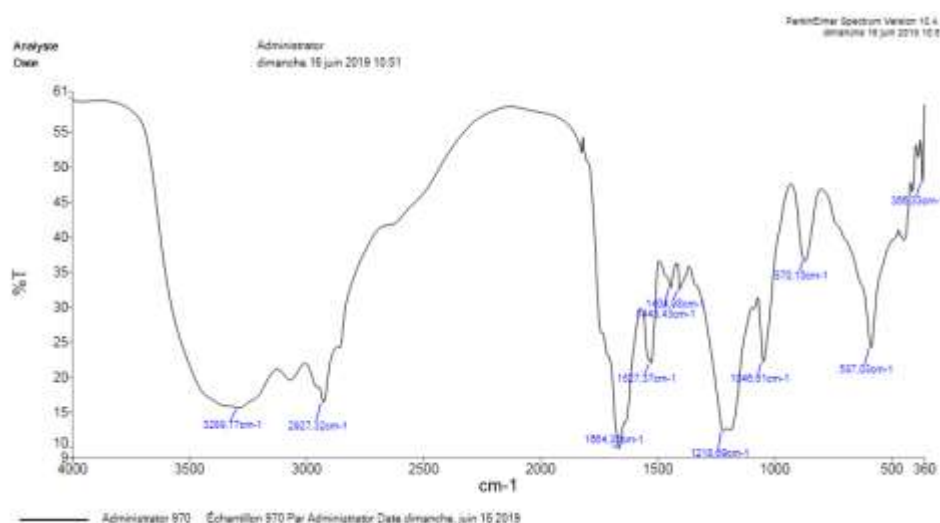


Figure. III.9. Spectre IRTF du charbon activé par H_2SO_4 .

Les deux spectres révèlent la présence de certaines bandes qui peuvent être attribuer comme suit :

- Une large bande à 3294cm^{-1} pour le charbon activé par K_2CO_3 et à 3289cm^{-1} pour le charbon activé par H_2SO_4 qui peuvent être attribuer à l'élongation des groupements OH et NH [5,6].

- La bande d'absorption observée à 2929cm^{-1} pour le charbon activé par K_2CO_3 et à 2927cm^{-1} pour le charbon activé par H_2SO_4 pourrait être dû à la vibration du groupement CH [6,7].
- L'absorption à 1666cm^{-1} et à 1664cm^{-1} pour le charbon activé par K_2CO_3 et le charbon activé par H_2SO_4 respectivement ainsi que l'adsorption à 1527cm^{-1} pour les deux charbons sont dues à la présence de la liaison C=C des groupements aromatiques [8].
- Les bandes observées à 1444cm^{-1} pour le charbon activé par K_2CO_3 et à 1448 pour le charbon activé par H_2SO_4 correspondent au groupement C-O des carboxylates [8].
- L'apparition de deux bandes à 1220cm^{-1} et 1048cm^{-1} pour le charbon activé par K_2CO_3 et à 1218cm^{-1} et 1046cm^{-1} pour le charbon activé par H_2SO_4 peuvent être attribuer aux groupements C-C et C-O des acides, alcools, phénols, esters ou même des éthers [9-10].
- La déformation C-H des groupements aromatiques apparait à 867cm^{-1} et 587cm^{-1} pour le charbon activé par K_2CO_3 et à 870cm^{-1} et 587cm^{-1} pour le charbon activé par H_2SO_4 [8,11].

III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans nos matériaux.

a. Sciure de bois

Les figures. III.10-III.16 représentent les diffractogrammes de la sciure de bois brute et traitée avec l'eau distillée, CH_3COOH (1N), H_2SO_4 (1N), NaOH (1N), KOH (1N) et avec Fe.

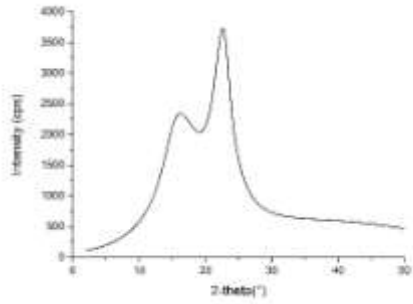


Figure. III.10. Spectre DRX de la sciure de bois brute.

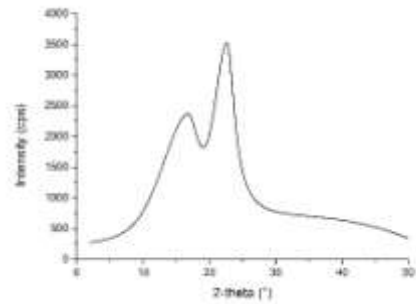


Figure. III.11. Spectre DRX de la sciure de bois traitée avec l'eau distillée.

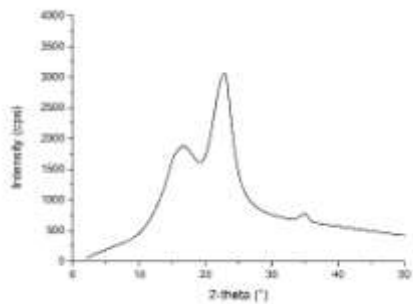


Figure. III.12. Spectre DRX de la sciure de bois traitée avec CH_3COOH .

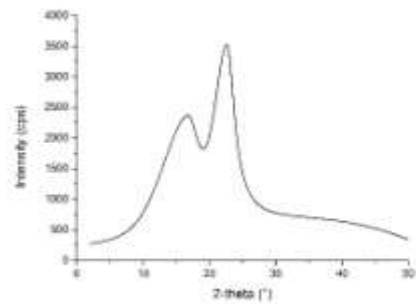


Figure. III.13. Spectre DRX de la sciure de bois traitée avec H_2SO_4 .

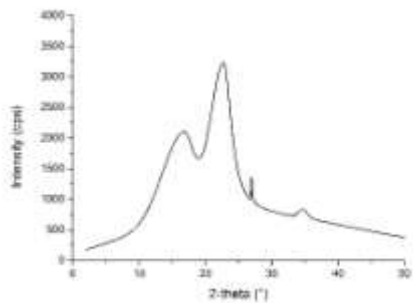


Figure. III. 14. Spectre DRX de la sciure de bois traitée avec NaOH .

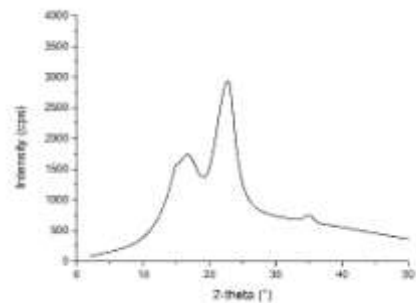


Figure. III.15. Spectre DRX de la sciure de bois traitée avec KOH .

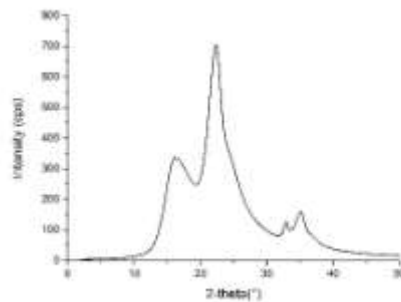


Figure. III.16. Spectre DRX de la sciure de traitée avec le fer.

D'après les courbes obtenues, nous observons que les adsorbants présentent les mêmes formes montrant les propriétés amorphes des matériaux.

Nous remarquons une légère augmentation de l'intensité de diffraction de la sciure de bois après traitement avec H_2SO_4 ainsi qu'une diminution de celle-ci pour la sciure de bois traitée avec CH_3COOH , $NaOH$ et KOH . Une nette diminution a été observée pour la sciure de bois traitée avec le Fer.

Les résultats de l'analyse par DRX sont regroupés dans le tableau. III.2

Tableau. III.2 : Résultats de l'analyse de DRX des différentes sciures étudiées.

		SDB traitée avec						
		SDB						
		Brute	H_2O	CH_3COOH	H_2SO_4	$NaOH$	KOH	Fe
Pic 1	2θ (°)	16,23	16,75	16,705	15,93	16,825	16,66	16,19
	I (cps)	2339,25	2374,33	1875	2750,36	2107,54	1739,06	335,13
Pic 2	2θ (°)	22,63	22,61	22,825	22,39	22,68	22,79	22,35
	I (cps)	3728,68	3521,24	3064,01	4034	3230,22	2932,11	703,98

D'après les résultats fournis par l'appareil regroupés dans le tableau. III.2, ces diffractogrammes correspondent à la forme caractéristique de la cellulose native des matériaux lignocellulosique [12].

Nous remarquons l'apparition de pics supplémentaires pouvant correspondre à des impuretés sur les spectres DRX de :

- La sciure de bois traitée avec le CH_3COOH à $2\theta = 34,99^\circ$ avec une intensité de 769,12cps ;
- La sciure de bois traitée avec le $NaOH$ à $2\theta = 26,93^\circ$ et $34,62^\circ$ avec une intensité de 1357,58cps et 829,81cps respectivement ;
- La sciure de bois traitée avec le KOH à $2\theta = 34,97^\circ$ d'une intensité de 744,72cps.

Nous remarquons aussi l'apparition de pics supplémentaires sur le spectre DRX de la sciure de bois traitée avec le fer à $2\theta = 32,95^\circ$ et $2\theta = 35,13^\circ$ avec une intensité de 126 cps et 159 cps respectivement qui correspondent à l'hématite.

b. Charbon actif

Les figures. III.17 et III.18 représentent les du charbon activé avec le carbonate de potassium et l'acide sulfurique respectivement.

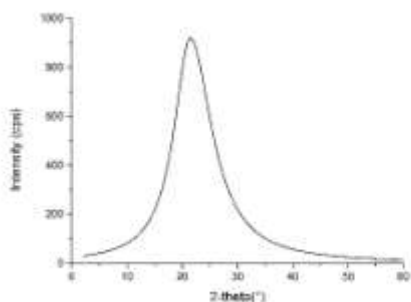


Figure. III.17. Spectre DRX du charbon activé par K_2CO_3 .

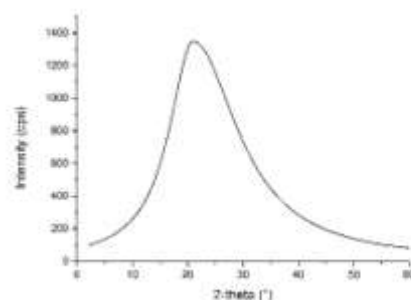


Figure. III.18. Spectre DRX du charbon activé par H_2SO_4 .

Ces figures montrent que les diffractogrammes des deux adsorbants ont la même allure avec une meilleure intensité de diffraction pour le charbon activé avec H_2SO_4 . Ceux-ci montrent aussi que les deux matériaux présentent des propriétés amorphes.

Le tableau. III.3 regroupe les données fournis par l'appareil.

Tableau. III.3 : Résultats de l'analyse de DRX des charbons actifs étudiés.

Charbon activé par	K_2CO_3	H_2SO_4
2θ (°)	21,43	21,01
I (cps)	919,36	1347,38

D'après les résultats fournis par l'appareil regroupés dans le tableau. III.3, ces pics correspondent à la forme caractéristique du charbon actif [13,14].

III.1.3. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET

La surface spécifique de la sciure de bois brute et traitée avec le fer a été déterminée selon la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Le volume poreux ainsi que le diamètre des pores ont été déterminé par la méthode BJH (Barett, Joyner et Halenda).

a. Sciure de bois

La figures. III.19 et la figure. III.20 correspondent aux isothermes de la sciure de bois brute et traitée avec Fe par la méthode BET.

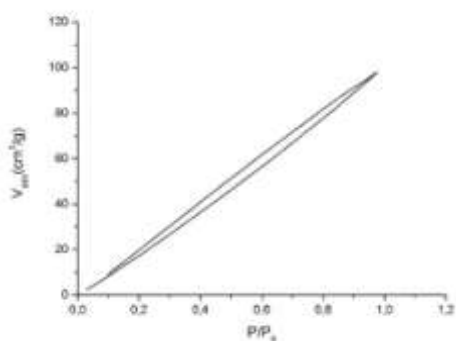


Figure. III.19. Isotherme de la sciure de bois brute selon BET.

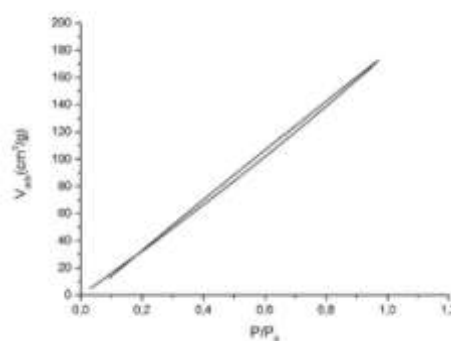


Figure. III.20. Isotherme de la sciure de bois traitée avec Fe selon BET.

Les courbes obtenues montrent que les deux isothermes peuvent être classées dans le type I selon la classification des isothermes BET caractéristique aux matériaux microporeux.

Les caractéristiques texturales de la sciure de bois brute et traitée avec le fer sont regroupées dans le tableau. III.4.

Tableau. III.4 : Caractéristiques texturales de la sciure de bois brute et traitée avec Fe.

Matériau	S_{BET} (m^2/g)	S_{BJH} (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (Å°)
Sciure de bois brute	174,19	97,04	0,15	15,47
Sciure de bois traitée	296,08	170,39	0,27	15,43

La surface spécifique de la sciure de bois brute selon la méthode BET est de l'ordre de 175,19 m²/g. Cette surface a subi une augmentation après traitement de la sciure de bois avec le fer pour atteindre 296,08 m²/g.

Selon BJH, la surface spécifique de la sciure de bois brute et traitée avec le fer est de 97,04 m²/g et 170,39 m²/g respectivement, ce qui se traduit par un volume poreux presque doublé pour la sciure de bois traitée avec le fer (0,15 cm³/g) par rapport à la sciure de bois brute (0,27 cm³/g).

Le diamètre des pores des deux supports est inférieur à 20Å° ce qui veut dire que les pores sont de l'ordre microscopique (micropores) ce qui est en concordance avec les isothermes obtenus et classées dans le type I.

III.1.4. Analyses thermogravimétriques (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée dans un intervalle de température allant de l'ambiant jusqu'à 800°C pour une vitesse de montée de 10°C/min pour une durée d'environ 1h30min.

a. Sciure de bois

La figure. III.21 et la figure. III.22 représentent les courbes d'analyse thermogravimétrique de la sciure de bois brute et traitée avec le fer respectivement.

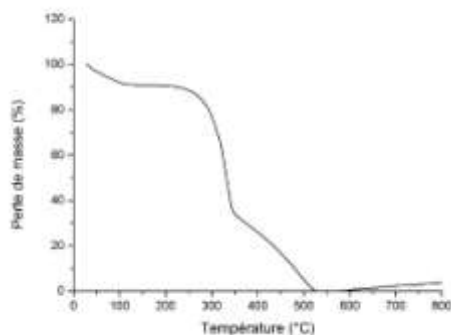


Figure. III.21. Courbe thermogravimétrique de la sciure de bois brute.

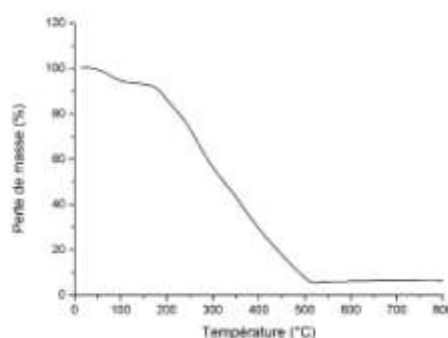


Figure. III.22. Courbe thermogravimétrique de la sciure de bois traitée avec Fe.

Les courbes obtenues montrent une allure caractérisée par deux pertes de masses regroupées dans le tableau. III.5.

Tableau. III.5 : Résultats de l'ATG de la sciure de bois brute et traitée avec Fe.

Sciure de bois	1 ^{ère} perte de masse (%)	2 ^{ème} perte de masse (%)	Perte de masse totale (%)
Brute	9,07	90,91	99
Traitée avec Fe	7,03	85,16	95

Le traitement thermique de nos deux matériaux présente deux paliers exothermiques :

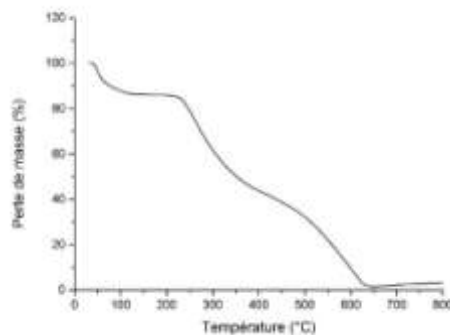
- Le premier présente une perte de masse qui s'étend de l'ambient jusqu'à 130°C pour la sciure de bois brute et de l'ambient jusqu'à 137°C pour la sciure de bois traitée avec le fer qui peut être expliquer par une évaporation des molécules d'eau [15] ;
- Le deuxième montre une perte de masse qui se situe entre 179°C et 538°C pour la sciure de bois brute et entre 181°C et 523°C pour la sciure de bois traitée avec le fer qui peuvent être expliquer par la dégradation des hémicelluloses et des lignines présents dans la composition du matériau [16].

Au-delà de 538°C pour la sciure de bois brute et 523°C pour la sciure de bois traitée avec le fer, nous ne notons aucune perte de masse pour les deux matériaux.

Le pourcentage de perte de masse totale est estimé à 99% pour la sciure de bois brute et à 95% pour la sciure de bois traitée avec le fer.

b. Charbon actif

La figure. III.23 représente la courbe d'analyse thermogravimétrique des cheveux traités avec K_2CO_3 .

**Figure. III.23.** Courbe thermogravimétrique des cheveux traitée par K_2CO_3 .

La courbe d'analyse thermogravimétrique des cheveux traitée avec K_2CO_3 montre une allure caractérisée par trois pertes de masses rassemblés dans le tableau. III.6.

Tableau. III.6 : Résultats de l'ATG des cheveux traités par K_2CO_3 .

1^{ère} perte de masse (%)	2^{ème} perte de masse (%)	3^{ème} perte de masse (%)	Perte de masse totale (%)
3,79	59,09	12,77	98

La première perte de masse est estimée à 3,79% et s'étend de 100°C jusqu'à 230°C et pourrait être en relation avec l'élimination de l'humidité de l'échantillon.

La courbe thermogravimétrique subit une perte de masse importante entre 230°C et 450°C (59,09%) qui pourrait être due à la dégradation thermique des structures amorphes [17].

La 3^{ème} perte de masse entre 450°C et 780°C est d'environ 12,77% résulte des résidus solides.

Le pourcentage de perte de masse totale est estimé à 98%.

III.1.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les microstructures de la sciure de bois brute et traitée avec le fer ont été obtenues en utilisant un microscope électronique à balayage couplé à l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) ce qui a permis d'obtenir le pourcentage massique des éléments présents à la surfaces des échantillons.

a. Sciure de bois

Les différentes images de la sciure de bois brute (a, b, c) et traitée avec le fer (d, e, f) obtenues à partir du microscope sont rassemblées dans la figure. III.24.

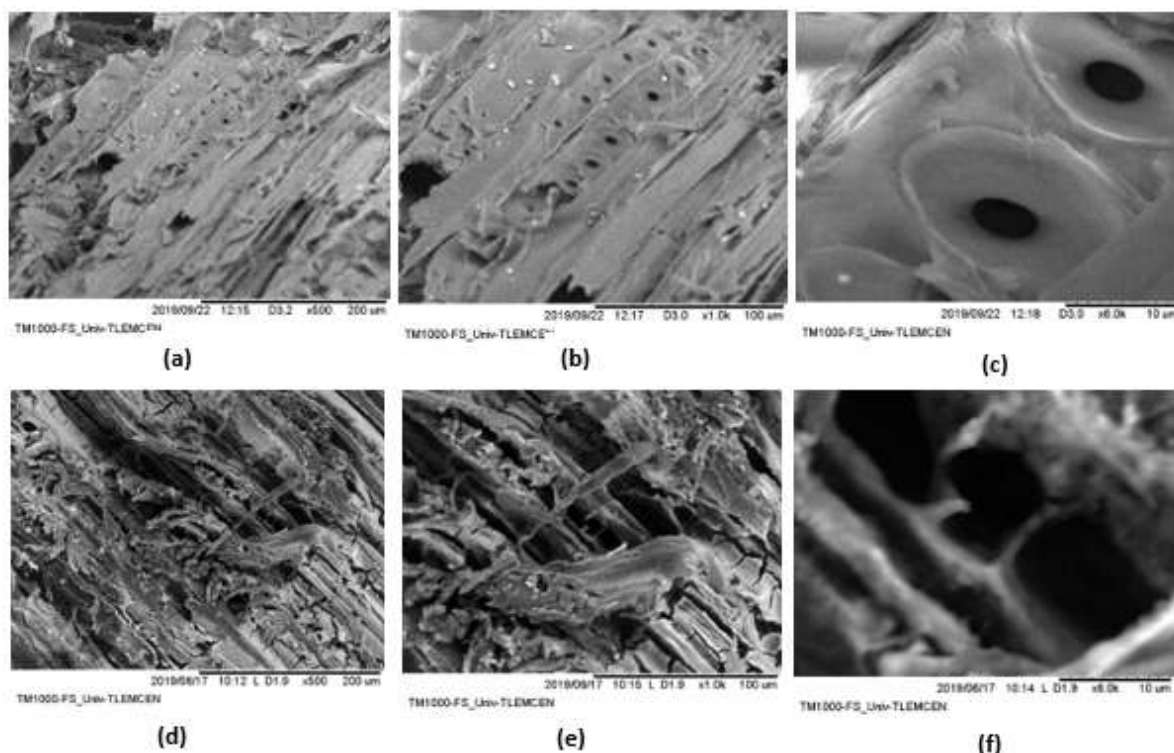


Figure. III.24. Microscopie de la sciure de bois brute (a-c) et de la sciure de bois traitée avec Fe (d-f).

Le microscope électronique à balayage a révélé la présence de pores dans la surface externe des deux adsorbants. Les images agrandies montrent que la sciure de bois traitée avec le fer (figure. III.24.f) possède des pores élargis comparés à la sciure de bois brute (figure. III.24.c). Ceci peut être expliqué par l'absence des hémicelluloses éliminées lors de la modification de la sciure [18].

Les résultats obtenus sont en concordance avec les surfaces externes obtenus par la méthode BET où la sciure de bois traitée avec le fer possède une surface spécifique importante comparée avec la sciure de bois brute.

Le pourcentage massique des éléments présents à la surface de la sciure de bois brute et traitée avec le fer sont regroupés dans le tableau. III.7.

Tableau. III.7. Pourcentage massique des éléments présents à la surface de la sciure de bois brute et traitée avec Fe.

Eléments	Carbone (%)	Oxygène (%)	Chlore (%)	Fer (%)
Sciure de bois brute	55,08	44,92	/	/
Sciure de bois traitée avec Fe	45,86	47,56	2,7	3,87

b. Charbon actif

Le pourcentage massique des éléments présents à la surface du charbon activé par K_2CO_3 et H_2SO_4 sont regroupés dans le tableau. III.8.

Tableau. III.8. Pourcentage massique des éléments présents à la surface du charbon activé par K_2CO_3 et H_2SO_4 .

Eléments	Charbon activé par K_2CO_3	Charbon activé par H_2SO_4
Carbone (%)	64,74	45,54
Azote (%)	18,03	12,66
Oxygène (%)	12,59	32,95
Soufre (%)	1,1	8,85
Potassium (%)	3,53	/

III.1.6. Mesure de la capacité d'échange ionique (CEI)

La capacité d'échange ionique a été effectuée en mettant en contact 0,1g d'adsorbant avec 100mL de HCl (0,1N) et 2gouttes de phénophtaléine (pour la capacité d'échange cationique) et avec 100mL de NaOH (0,1N) et 2gouttes de phénophtaléine (pour la capacité d'échange anionique) pendant 24h. Les solutions obtenues ont été titrées avec NaOH 0,1N et HCl 0,1N respectivement.

a. Sciure de bois

Les résultats de la capacité d'échange anionique et cationique de la sciure de bois brute et traitée avec le fer sont regroupés dans le tableau. III.9.

Tableau. III.9 : Résultats de la C.E.I de la sciure de bois brute et traitée avec Fe.

Sciure de bois	CEC (mmoleq/g)	CEA (mmoleq/g)
Brute	0,36	0
Traitée avec Fe	0,19	0,3

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la capacité d'échange cationique de la sciure de bois a diminué après traitement par le Fe contrairement à la capacité d'échange anionique qui est nulle pour la sciure de bois brute et supérieure à zéro après traitement par le Fe ce qui pourrait être expliqué par le fait que le fer a été imprégné dans la sciure de bois.

b. Charbon actif

Afin de comparer la capacité d'échange ionique du charbon activé avec K_2CO_3 et H_2SO_4 , la capacité d'échange ionique du charbon industriel en grains (SIGMA ALDRICH) a été effectuée.

Les résultats de la capacité d'échange anionique et cationique du charbon activé par le K_2CO_3 , H_2SO_4 ainsi que le charbon actif industriel sont regroupés dans le tableau. III.10.

Tableau. III.10 : Résultats de la C.E.I du charbon activé avec K_2CO_3 , H_2SO_4 et le charbon industriel.

Charbon activé	CEC (mmoleq/g)	CEA (mmoleq/g)
Par K_2CO_3	0,22	1,40
Par H_2SO_4	0	2,10
Industriel	0,28	0,10

La capacité d'échange cationique du charbon activé par le K_2CO_3 est légèrement inférieure à celle du charbon actif industriel compte à celle du charbon activé par le H_2SO_4 elle est nulle.

La capacité d'échange anionique du H_2SO_4 est très supérieure par rapport à celle du charbon activé par le K_2CO_3 et sont tous deux très supérieures comparées à celle du charbon actif industriel.

III.1.7. pH point zéro charge (pH_{pzc})

Le pH du point de charge nulle correspond à la valeur du pH où la charge de surface de l'adsorbant est nulle c'est-à-dire la valeur à laquelle les charges de surface dues aux ions H_3O^+ et OH^- s'annulent [19].

Le point zéro charge est déterminé en portant $\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$.

a. Sciure de bois

La figure. III.25 représente le pH_{pzc} de la sciure de bois brute et traitée avec le fer.

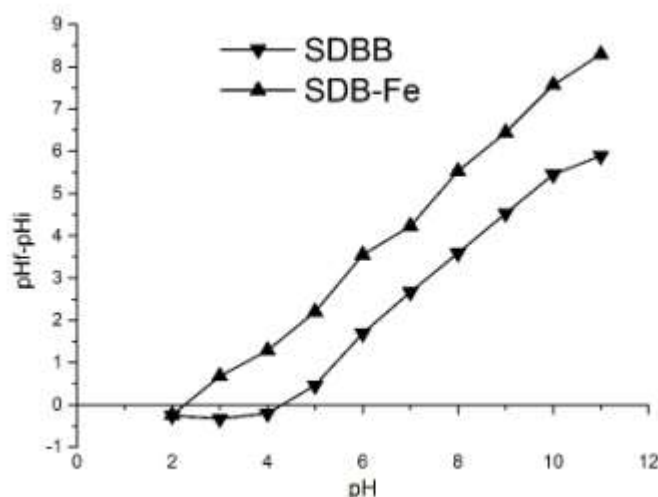


Figure. III.25. pH_{pzc} de la sciure de bois brute (SDBB) et traitée avec Fe(SDB-Fe).

D'après la figure. III.25, le point zéro charge est de 4,2 pour la sciure de bois brute et de 2,2 pour la sciure de bois traitée avec le fer. La diminution du pH_{pzc} après traitement de la sciure de bois par le fer pourrait être expliquée par une augmentation du nombre de groupements acides après modification de la sciure favorisant ainsi l'adsorption des composants organiques ioniques [4].

b. Charbon actif

La figure. III.26 représente le pH_{pzc} du charbon activé par le K_2CO_3 et le H_2SO_4 .

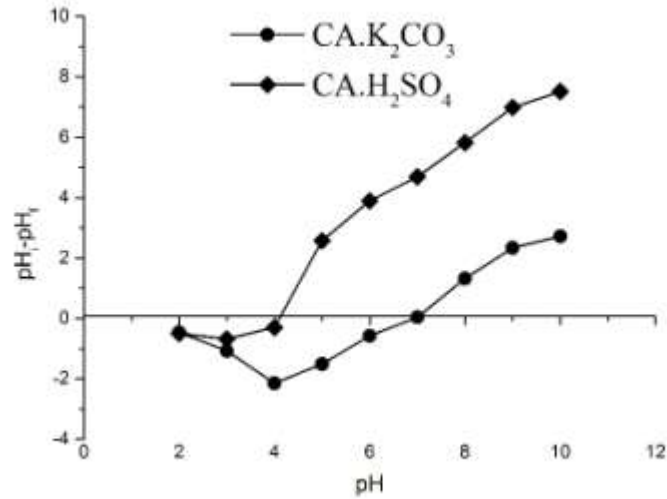


Figure. III.26. pH_{pzc} du charbon activé avec K_2CO_3 et H_2SO_4 .

D'après la figure.III.26, le point zéro charge est de 4,1 pour le charbon activé avec H_2SO_4 et de 6,9 pour le charbon activé avec K_2CO_3 .

III.2. Qualités et performances du charbon actif

Afin de remédier au problème de l'analyse de BET pour le charbon actif qui n'a pas pu être effectuée à cause des dimensions très petites des particules, un certain nombre de manipulations a été effectué afin de connaître les qualités et performances du charbon actif.

III.2.1. Taux d'humidité, indice tétrachlorure de carbone et indice benzène

Le tableau. III.11 regroupe les valeurs du taux d'humidité, de l'indice tétrachlorure de carbone ainsi que l'indice benzène pour le charbon activé par le K_2CO_3 et le H_2SO_4 .

Tableau. III.11 : Taux d'humidité, indice tétrachlorure de carbone et indice de benzène des charbons activés.

Charbon	Taux d'humidité (cm^3/g)	Indice CCl_4 (cm^3/g)	Indice C_6H_6 (cm^3/g)
Brut	0,090	0,006	0,020
Activé par K_2CO_3	0,179	0,082	0,203
Activé par H_2SO_4	0,190	0,160	0,040

D'après le tableau. III.11 Nous remarquons une augmentation du taux d'humidité, de l'indice CCl_4 ainsi que de l'indice C_6H_6 des charbons activés comparés au charbon brut.

La valeur élevée de l'indice de benzène pour le charbon activé avec le K_2CO_3 révèle la présence de micropores et de mésopores.

La valeur élevée de l'indice de tétrachlorure de carbone pour le charbon activé par le H_2SO_4 révèle la présence de mésopores.

III.2.2. Indice de bleu de méthylène et indice d'iode

Le test du bleu de méthylène est défini comme étant la quantité maximale de colorant adsorbé sur 1g d'adsorbant. Celui-ci caractérise les adsorbants de forme moyenne en vue d'évaluer les mésopores et les macropores contrairement à l'indice d'iode qui caractérise les molécules de taille très petite révélant la présence de micropores [20].

L'indice du bleu de méthylène et l'indice d'iode ont été effectués afin d'évaluer les capacités d'adsorption des charbons actifs. Les résultats de ces derniers sont regroupés dans le tableau.III.12.

Tableau.III. 12 : Indice du bleu de méthylène ainsi que l'indice d'iode des charbons actifs.

Charbon	Indice bleu de méthylène (mg/g)	Indice Iode (mg/g)
Brut	7,70	50,40
Activé avec K₂CO₃	96,81	584,20
Activé avec H₂SO₄	233,91	228,14

D'après le tableau. III.12 Nous remarquons une nette augmentation de l'indice de bleu de méthylène ainsi que de l'indice d'iode des charbons activés comparés au charbon brut.

L'indice du bleu de méthylène et l'indice d'iode des charbons actifs étudiés révèlent que le charbon activé par le K₂CO₃ possède davantage de micropores que de mésopores contrairement au charbon activé par le H₂SO₄ qui lui, possède davantage de mésopores.

III.3. Détermination des paramètres spectroscopiques des colorants

III.3.1. Détermination de la longueur d'onde maximale des colorants

Les longueurs d'ondes maximales obtenues pour les différents colorants sont regroupées dans le tableau. III.13.

Tableau. III.13 : Les longueurs d'ondes maximales des colorants textiles étudiés.

Colorant	Tubantin brun	Rouge bemacron	Noir bezactiv	Orange anthraquinonique	Violet réactif	Vert acide 4G
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	416	495	598	500	600	710

III.3.2. Etablissement des courbes d'étalonnages

Les courbes d'étalonnages des différents colorants sont représentées dans les figures. III.27-III.32.

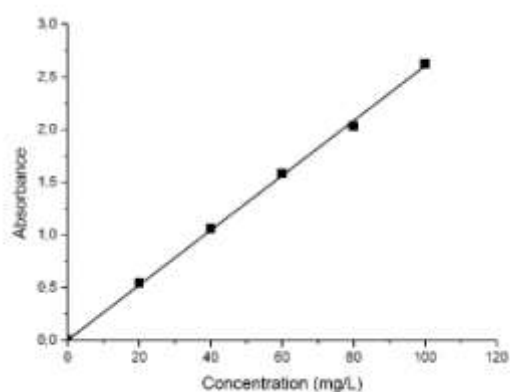


Figure. III.27. Courbe d'étalonnage du tubantin brun.

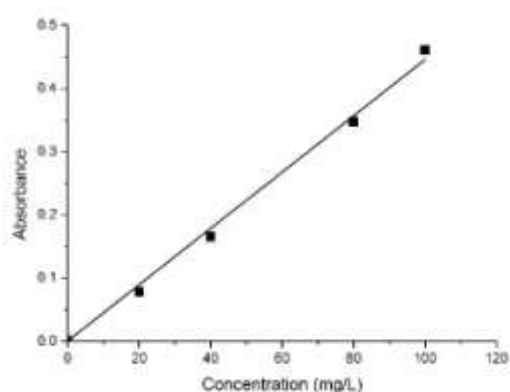


Figure. III.28. Courbe d'étalonnage du rouge bemacron.

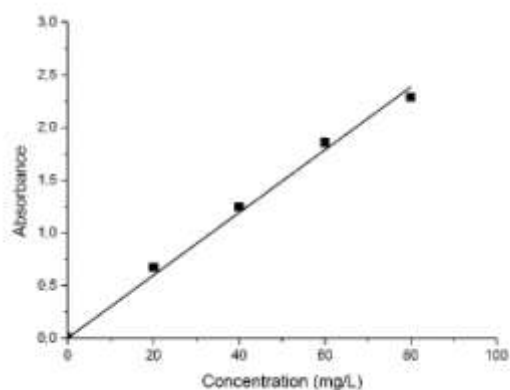


Figure. III.29. Courbe d'étalonnage du noir bezaktiv.

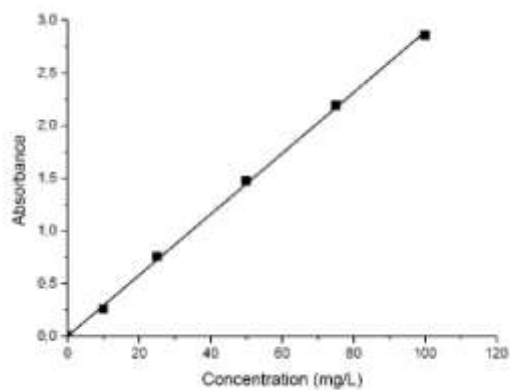


Figure. III.30. Courbe d'étalonnage de l'orange anthraquinonique.

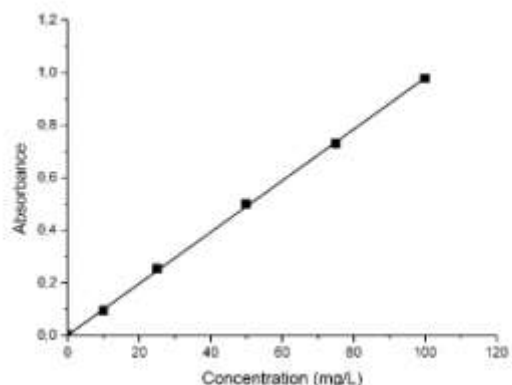


Figure. III. 31. Courbe d'étalonnage du violet réactif.

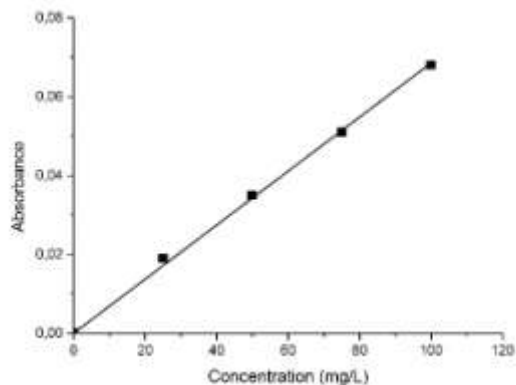


Figure. III. 32. Courbe d'étalonnage du vert acide 4G.

III.3.3. Formules développées de certains colorants utilisés

Les Formules des colorants : orange anthraquinonique, violet réactif et vert acide 4G sont représentés par les figures. III.33-III.35.

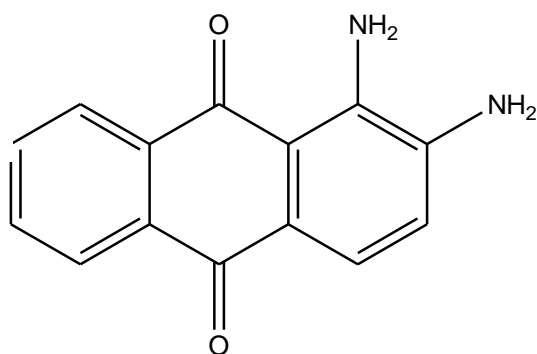


Figure. III.33. Formule chimique de l'orange anthraquinonique.

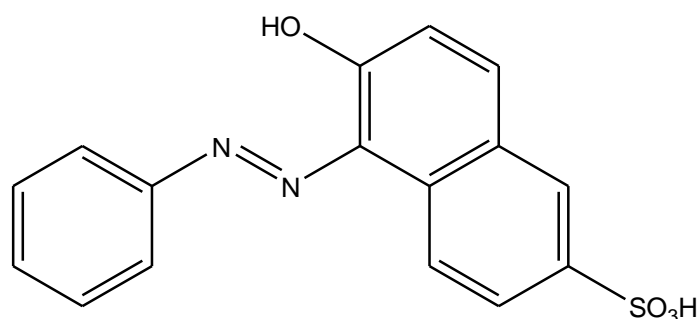


Figure. III.34. Formule chimique du violet réactif.

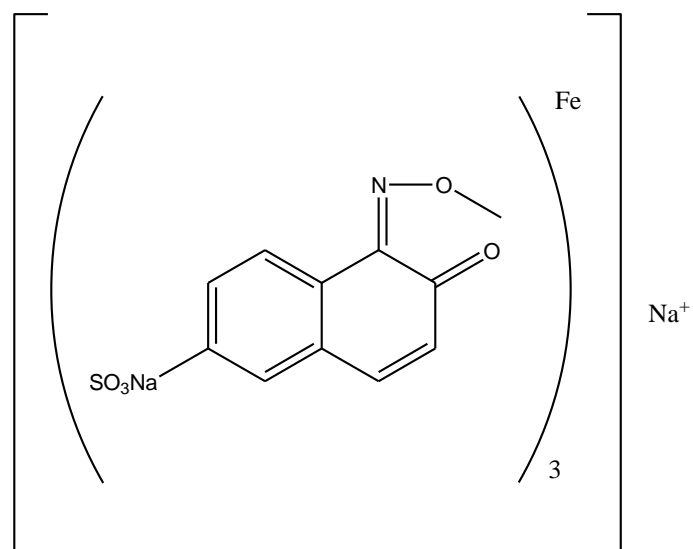


Figure. III.35 : Formule chimique du vert acide 4G.

Références

- [1] Liu. C. F, Sun. R. C, Zhanf. A.P, Ren. J.L, « Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium » Carbohyde. Polym, 68 :17-25, **2007**.
- [2] Guo. X. Y, Zhang. S.Z, Shan. X.Q, « Adsorption of metal on lignin, Journal of Hazardous Materials., 151: 134-142, **2008**.
- [3] Khan. M.A, Ashraf. S.M, Malhotra. V.P, « Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin » Int J. Adhes., 24: 485-493, **2004**.
- [4] Chen. X, Xu. R, Xu. Y, Hu. H, Pan. S, Pan. H, « Natural adsorbent based on sawdust for removing impurities in waste lubricants, Journal of Hazardous Materials., 350: 38-45, **2018**.
- [5] Li. Z, Chang. X, Zou. X, Zhu. X, Nie. R, Hu. Z, Li. R, « Chemically-modified activated carbon with ethylenediamine for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions » Anal. Chim. Acta, 632: 272–277, **2009**.
- [6] He. Q, Chang. X, Zheng. H, Jiang. N, Hu. Z, Wang. X, « Determination of chromium (III) and total chromium in natural waters using a surface ion imprinted silica gel as selective adsorbent » Int. J. Environ. Anal. Chem, 88: 373–384, **2009**.
- [7] El-Nabarawy. T, Petro. N.S, Abdel-Aziz. S, Adsorp. Sci. Technol. 15: 47, **1997**.
- [8] Juan. Y, K-Qiang. Q, « Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation under Vacuum » Journal of environment Science and Technology, 43: 3385–3390, **2006**.
- [9] Boehm. H.P, « Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment » Carbon, 40: 145–149, **2002**.
- [10] Solomon. P.H, Wang. X.M, « Infrared Adsorption Spectroscopy, Publishing House of Science » Beijing, 27: 15–18, **1984**.
- [11] Yang. T, Lua. A.C, « Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells » Mater. Chem. Phys, 100: 438–444, **1984**.

- [12] Benyoucef. S, Harrache. D, « Caractérisation de la microstructure de sciure de bois de pin sylvestre “Pinus sylvestris” [microstructure characterization of scots pine “Pinus sylvestris” sawdust] » J. Mater. Environ. Sci, 6 (3) : 765-772, **2015**.
- [13] Bouchelta. C, Medjram. M.S, Bertrand. O, Bellat. J.P, « Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam» Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 82 (1): 70-77, **2008**.
- [14] Xie. Z, Guan. W, Ji. F, Song. Z, Zhao. Y, «Production of biologically activated carbon from orange peel and landfill leachate subsequent treatment technology » Journal of Chemistry, **2014**.
- [15] Mishra. R.K, Mohanty. K, « Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis » Bioresource Technology, **2017**.
- [16] Tinwala. F, Joshi. A.K, Yadav. S, Mohanty. P, « Thermo-chemical conversion of Sawdust through in-situ quenching of pyro-vapor for green fuel » Industrial Crops and Products, 77: 560–564, **2015**.
- [17] Chen. X, Liu.X , He. R. L, Lin. T, Zeng. Q.F, Wang. X.G, « Activated carbon powders from wool fibers » Powder Technology, 234:76–83, **2013**.
- [18] Tchiama. R.S, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I-France., 8, **2005**.
- [19] Sposito. G, « The chemistry of soils » Oxford University Press, 277, **1989**.
- [20] Maazou. S. D. B, Hima. H. I, Alma. M. M. M, Adamou. Z, Natatou. I, « Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de Balanites Aegyptiaca » International Journal of Biological and Chemical Sciences, 11(6) : 3050-3065, **2017**.

CHAPITRE IV :
RESULTATS
ET DISCUSSION

INTRODUCTION

L'élimination des colorants textiles présents dans les solutions aqueuses peut se faire par différentes méthodes. Dans ce présent travail, la technique de dépollution employée est l'adsorption par des sorbants naturels tel que la sciure de bois naturelle et traitée ou encore le charbon actif issue des coupures de cheveux.

Pour se faire, ce chapitre est divisé en deux parties dont la première présente les cinétiques d'adsorptions des différents colorants textiles par les différents adsorbants utilisés.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des différents paramètres influençant la capacité de rétention des colorants. Les isothermes d'adsorption ainsi que leurs modélisations selon le modèle de Freundlich, Langmuir ou encore Temkin ont aussi été étudiées.

IV.1. Cinétique d'adsorption

Afin d'établir un temps de contact approprié entre les supports et les polluants, la capacité d'adsorption des différents colorants a été mesurée en fonction du temps.

La cinétique d'adsorption est définie comme étant la quantité du polluant en milligramme fixé par gramme d'adsorbant en variation avec le temps.

a. Sciure de bois

Les figures. VI.1-IV.6 représentent l'évolution des quantités adsorbées des différents colorants (tubantin brun, rouge bémacron, noir bezactiv, orange anthraquinonique, violet réactif et vert acide 4G) sur les différentes sciures de bois à savoir la sciure de bois brute, traitée avec CH_3COOH , H_2SO_4 , NaOH , KOH et Fe en fonction du temps.

Les tableaux. IV.1-IV.6 regroupes les résultats d'adsorption des colorants sur les supports obtenus à l'équilibre.

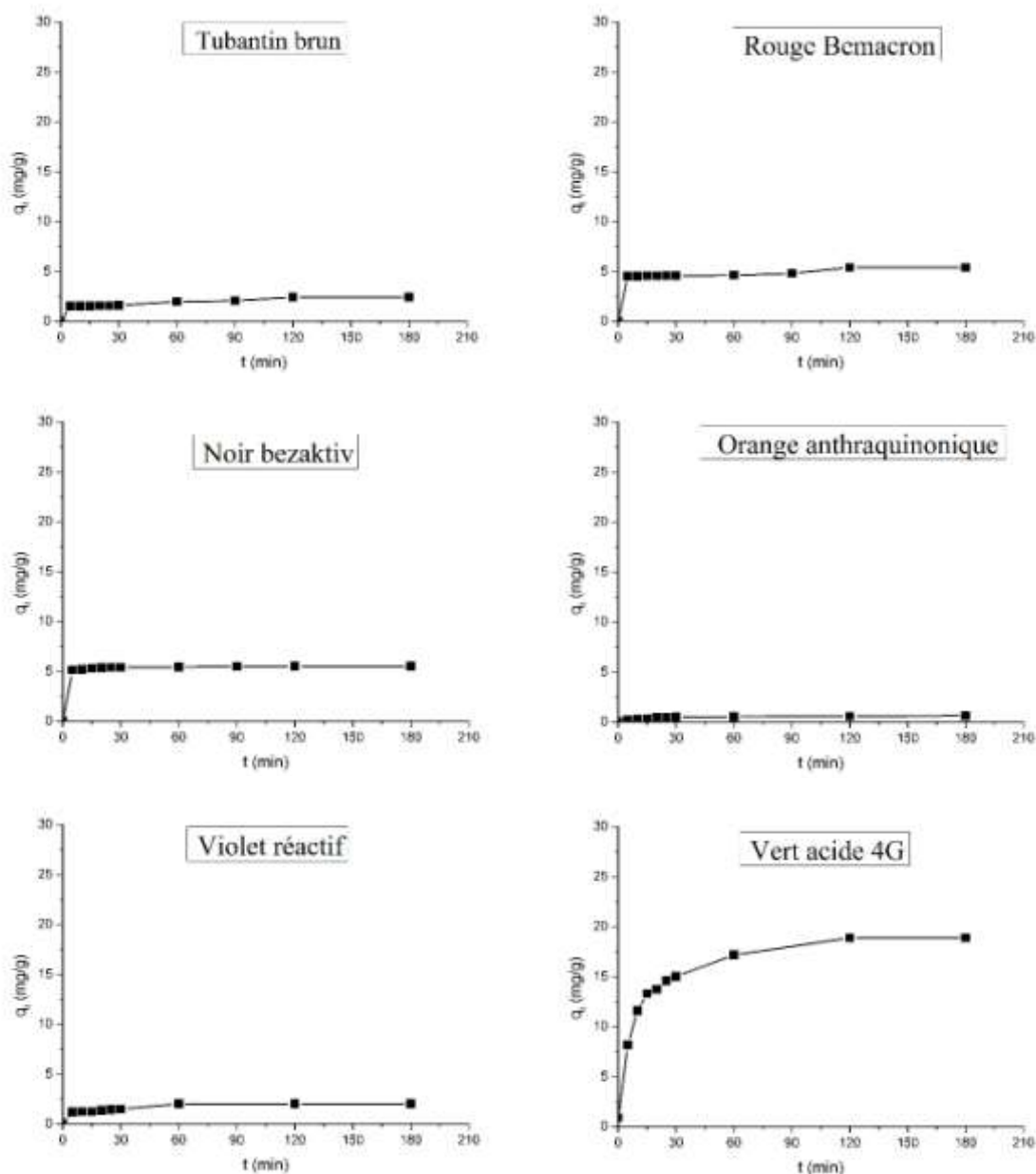


Figure. IV.1. Cinétique d'adsorption des différents colorants sur la sciure de bois brute.

Tableau. IV.1 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois brute.

Colorants	q_e (mg/g)	t_e (min)
Tubantin brun	2,39	120
Rouge bemacron	5,37	120
Noir bezaktiv	5,83	120
Orange anthraquinonique	0,6	180
Violet réactif	1,99	60
Vert acide	18,86	120

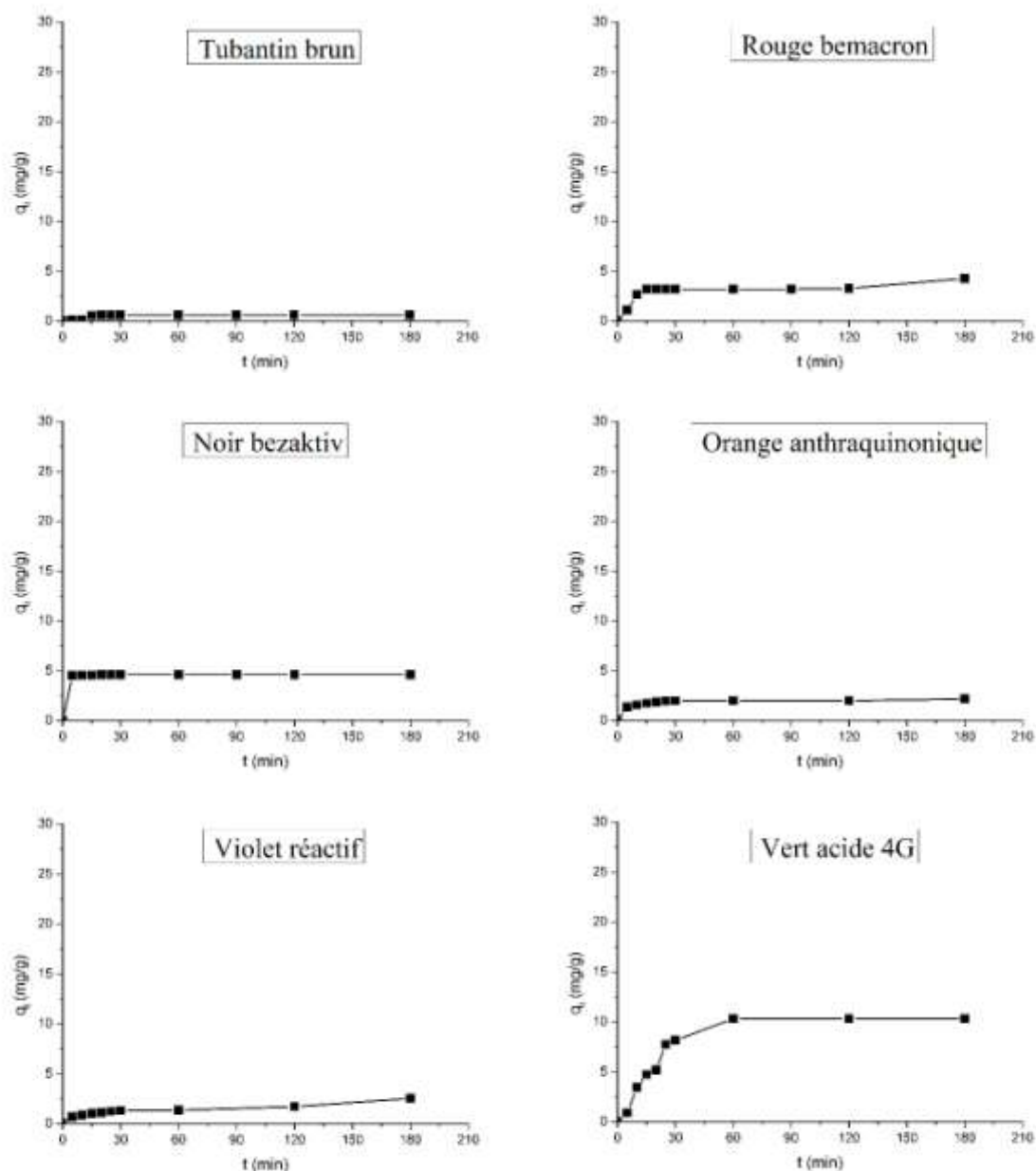


Figure. IV.2. Cinétique d'adsorption des différents colorants sur la sciure de bois traitée avec CH_3COOH .

TableauI. IV.2 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec CH_3COOH .

Colorants	q_e (mg/g)	t_e (min)
Tubantin brun	0,59	30
Rouge bemacron	4,25	120
Noir bezaktiv	4,59	20
Orange anthraquinonique	2,14	180
Violet réactif	2,51	180
Vert acide	10,29	60

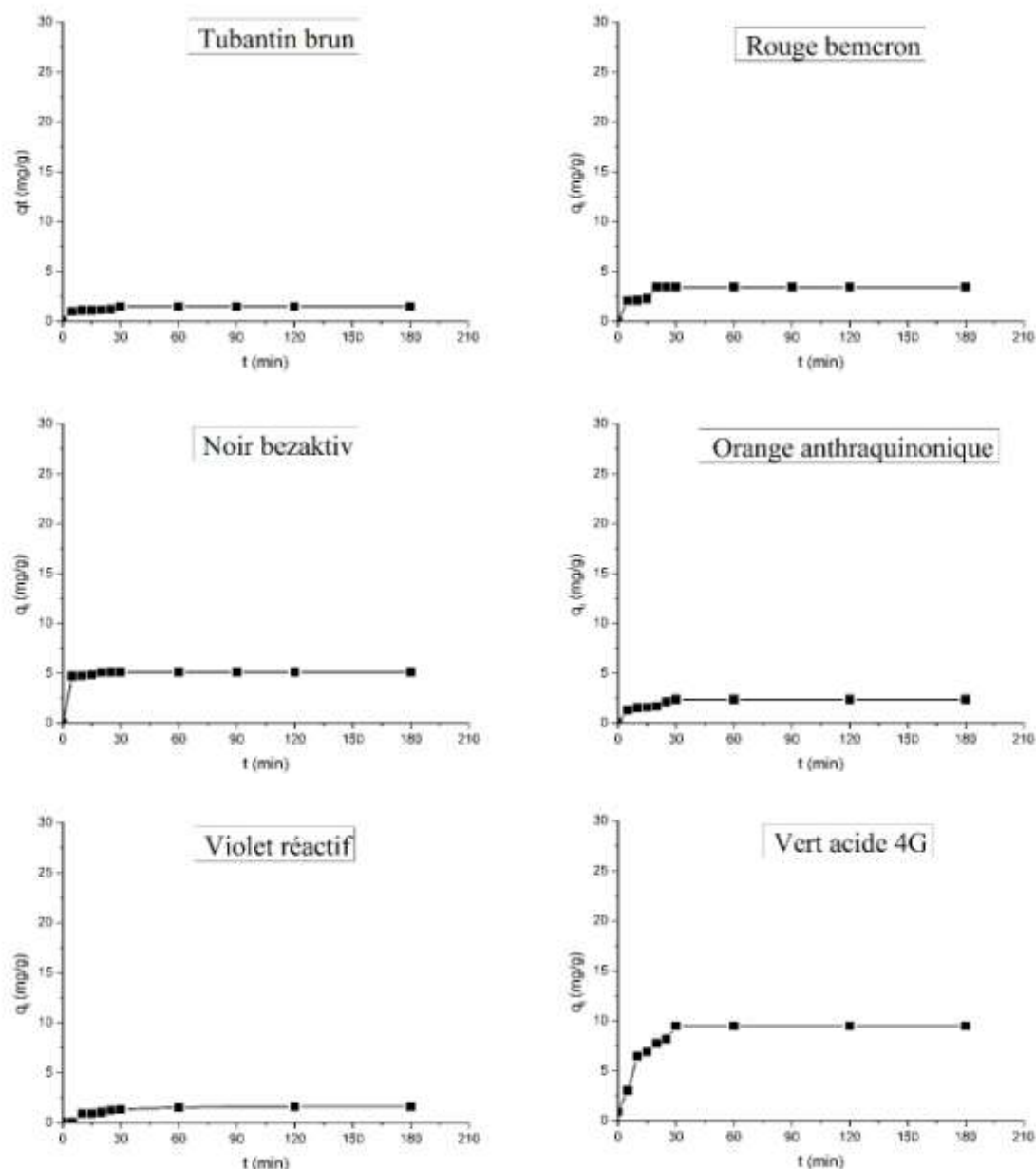


Figure. IV.3. Cinétique d'adsorption des différents colorants sur la sciure de bois traitée avec H_2SO_4 .

Tableau. IV. 3 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec H_2SO_4 .

Colorants	q_e (mg/g)	t_e (min)
Tubantin brun	1,47	30
Rouge bemacron	3,41	20
Noir bezaktiv	5,06	25
Orange anthraquinonique	2,33	30
Violet réactif	1,59	120
Vert acide	9,43	30

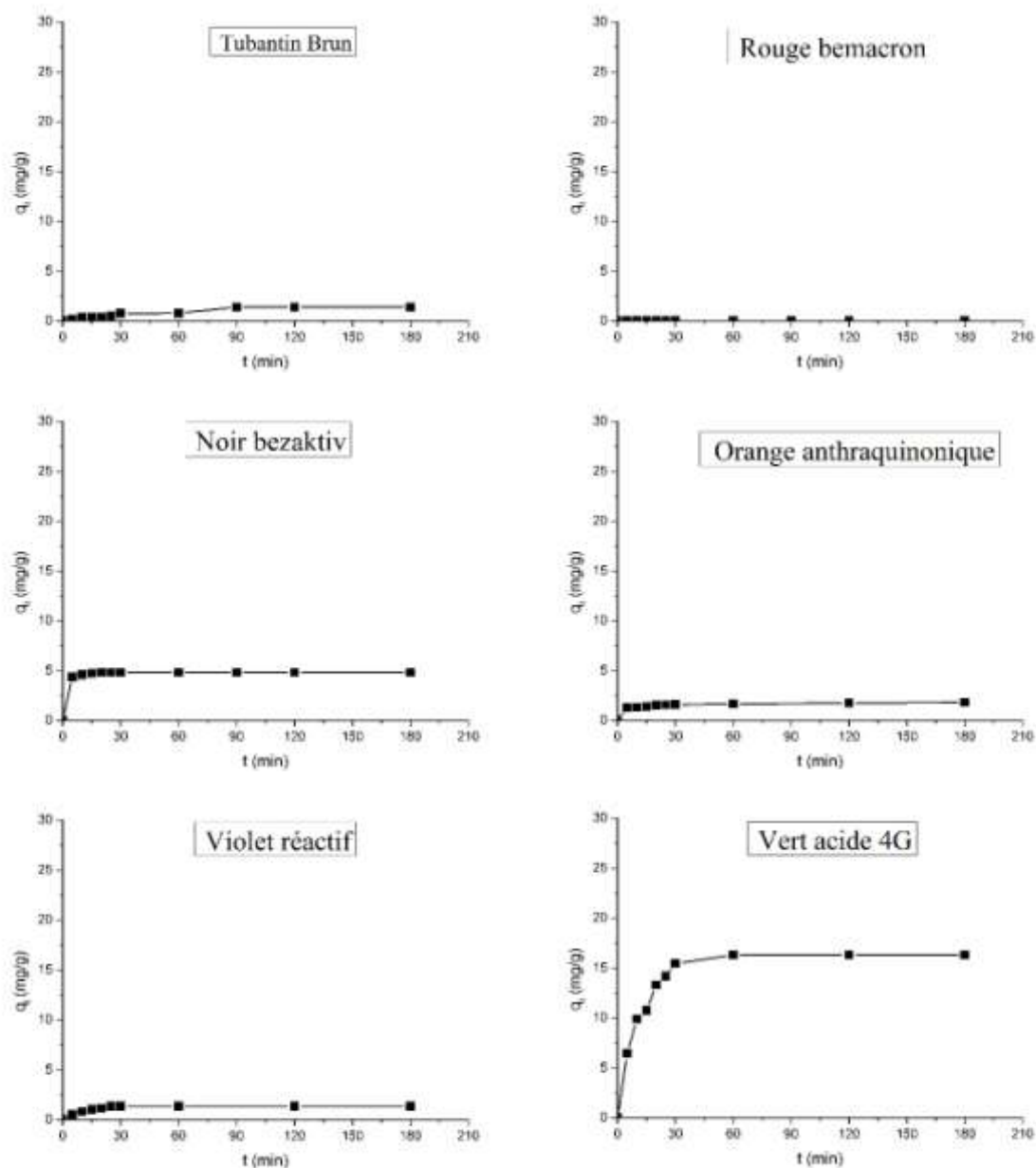


Figure. IV.4. Cinétique d'adsorption des différents colorants sur la sciure de bois traitée avec NaOH.

Tableau. IV.4 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec NaOH.

Colorants	q_e (mg/g)	t_e (min)
Tubantin brun	1,36	90
Rouge bemacron	0	/
Noir bezaktiv	4,78	20
Orange anthraquinonique	1,79	180
Violet réactif	1,35	25
Vert acide	16,29	60

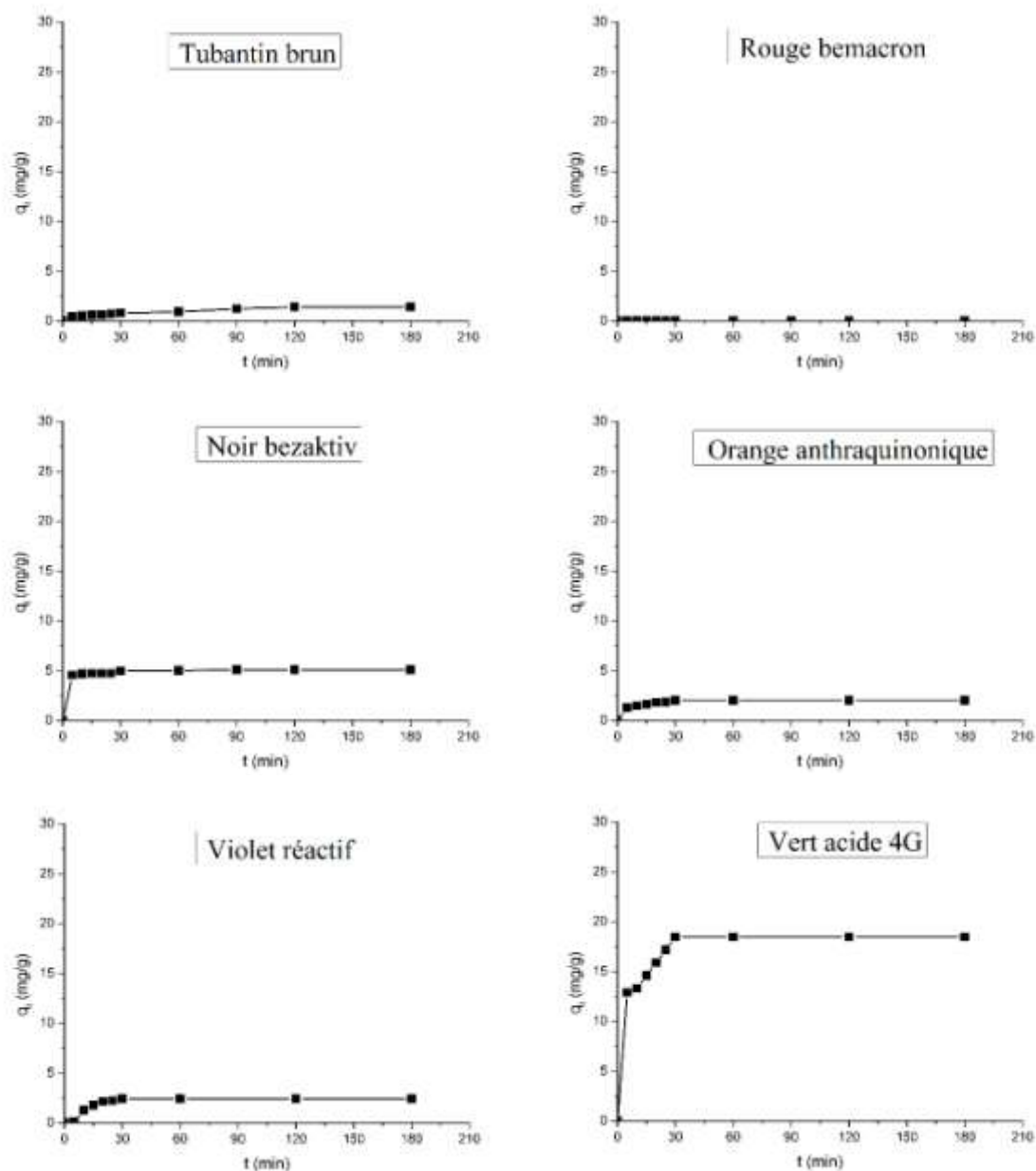


Figure. IV.5. Cinétique d'adsorption des différents colorants sur la sciure de bois traitée avec KOH.

Tableau 5 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec KOH.

Colorants	q_e (mg/g)	t_e (min)
Tubantin brun	1,4	120
Rouge bemacron	0	/
Noir bezaktiv	5,06	90
Orange anthraquinonique	2,01	30
Violet réactif	2,39	30
Vert acide	18,43	30

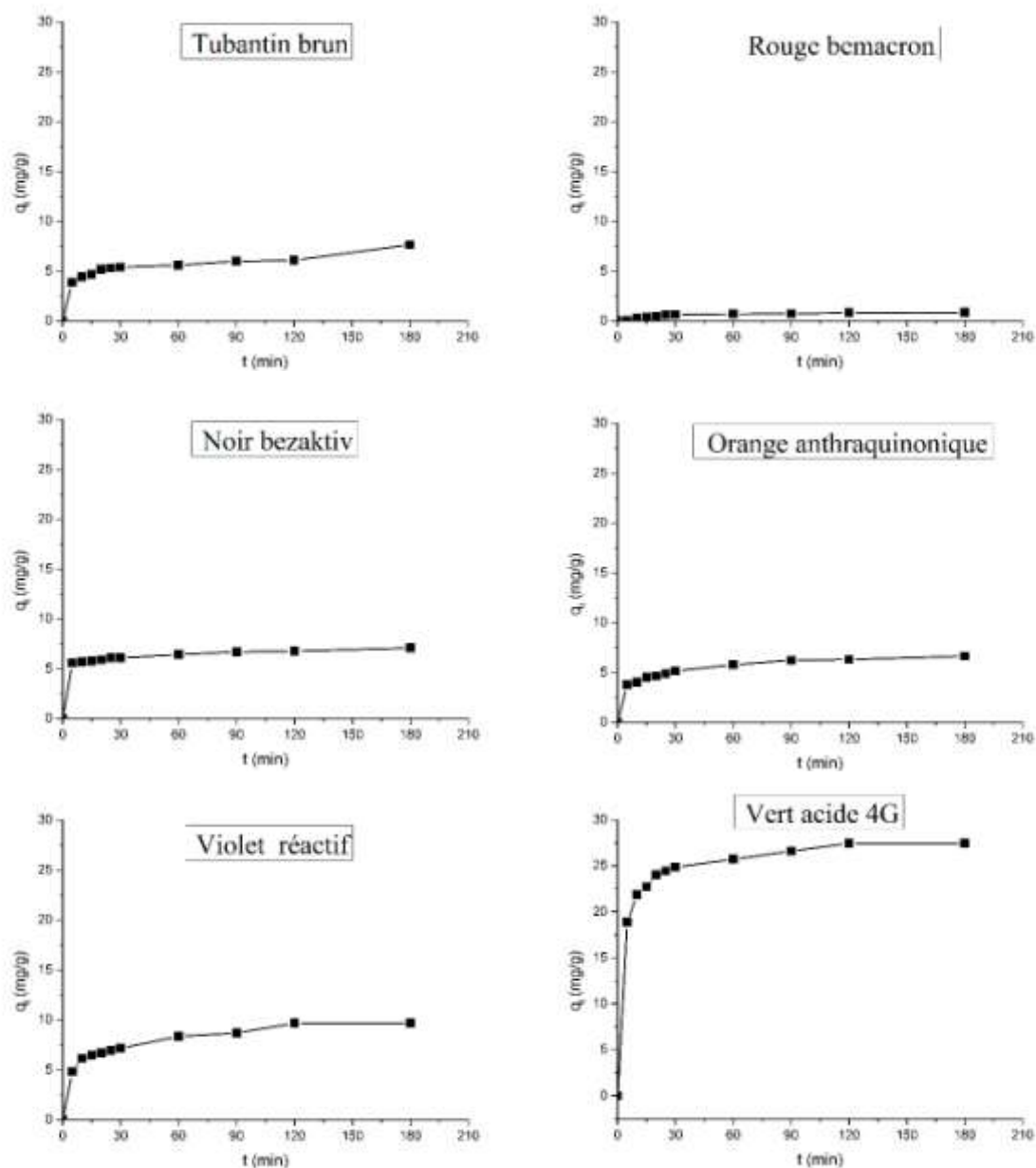


Figure. IV.6. Cinétique d'adsorption des différents colorants sur la sciure de bois traitée avec Fe.

Tableau. IV.6 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec Fe.

Colorants	q _e (mg/g)	t _e (min)
Tubantin brun	7,63	180
Rouge bemacron	0,85	180
Noir bezaktiv	7,06	180
Orange anthraquinonique	6,62	180
Violet réactif	6,64	120
Vert acide	27,43	120

D'après les différentes courbes, la majorité des cinétiques d'adsorptions présente les mêmes allures caractérisées par une adsorption faible à moyenne des différents colorants par les adsorbants dès les premières minutes de contact suivi d'une augmentation relativement lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

L'évolution rapide des différentes courbes d'adsorptions pendant les premières minutes peut être expliquée par le fait qu'au début de l'adsorption il y'a plusieurs sites actifs disponible qu'après un certain temps de contact [1].

Les Figures. IV.7-IV. 12 représentent les quantités des polluants fixées à l'équilibre par la sciure de bois brute, traitée avec CH_3COOH , H_2SO_4 , NaOH , KOH et Fe .

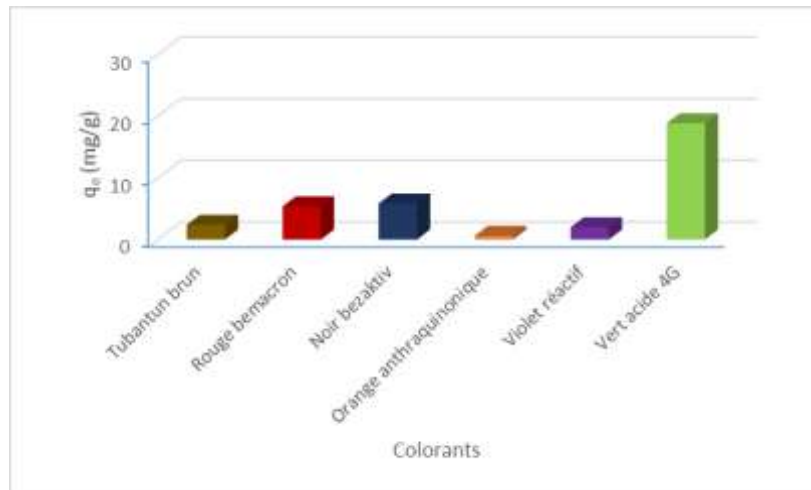


Figure. IV.7. Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois brute.

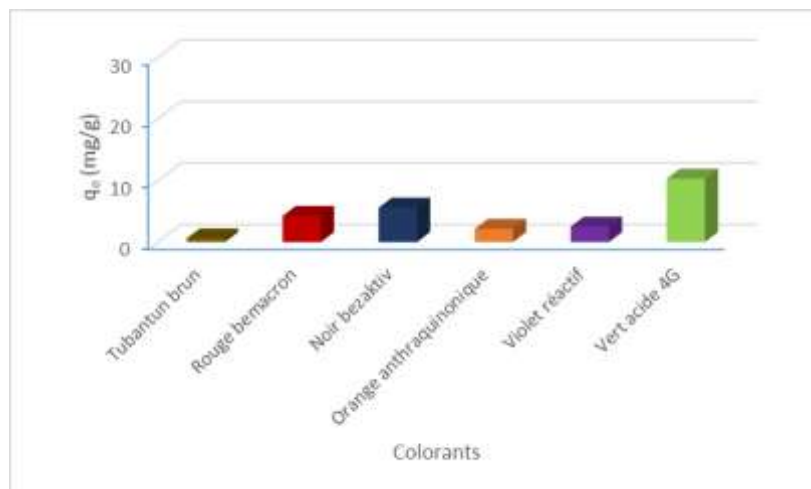


Figure.IV.8. Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec CH_3COOH .

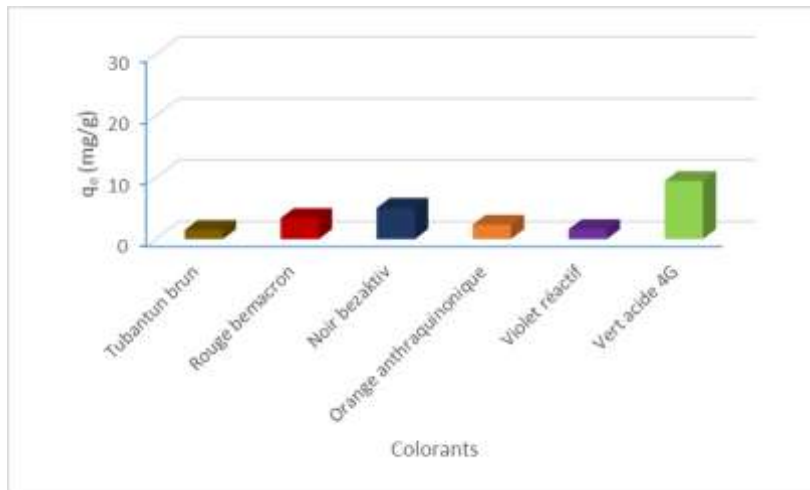


Figure. IV.9. Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec H_2SO_4 .

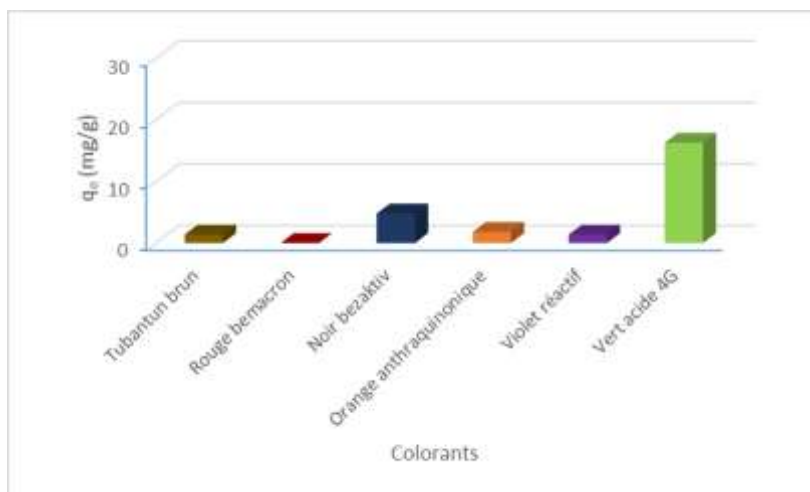


Figure. IV.10. Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec $NaOH$.

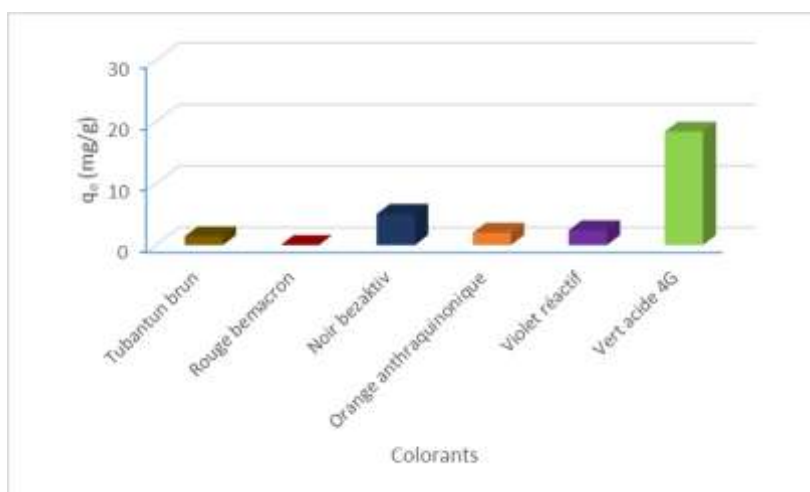


Figure. IV.11. Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec KOH .

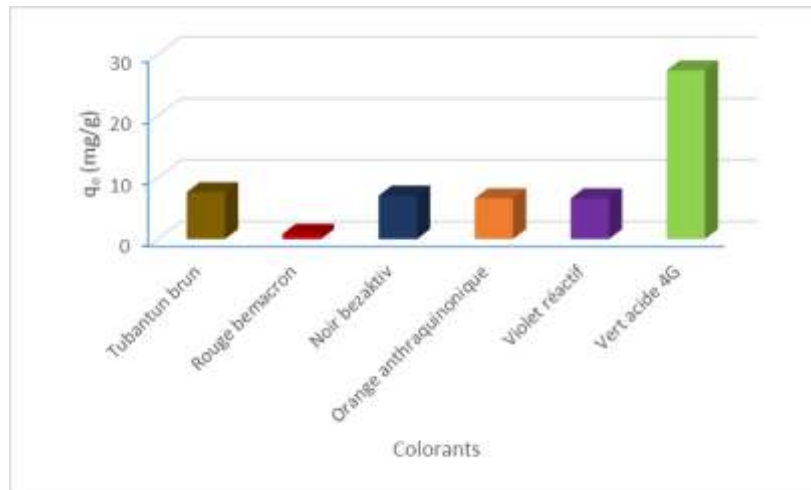


Figure. IV.12. Quantités des colorants fixées à l'équilibre par la sciure de bois traitée avec Fe.

D'après les figures. IV.7-IV.12, les colorants ont plus d'affinité pour la sciure de bois traitée avec le fer ainsi que la sciure de bois brute dans l'ordre décroissant.

A l'équilibre :

- La sciure de bois brute fixe les colorants dans l'ordre suivant : Vert acide 4G > Noir bezaktiv > Rouge bemacron > Tubantin brun > Violet réactif > Orange anthraquinonique;
- La sciure de bois traitée avec Fe fixe les colorants dans l'ordre suivant : Vert acide 4G > Tubantin brun > Noir bezaktiv > Violet réactif > Orange anthraquinonique > Rouge bemacron.

b. Charbon actif

La figure. IV.13 et la figure. IV.14 représentent les cinétiques d'adsorptions des différents colorants à savoir le tubantin brun, le rouge bemacron, le noir bezaktiv, l'orange anthraquinonique, le violet réactif et le vert acide 4G sur le charbon activé par K_2CO_3 et H_2SO_4 respectivement.

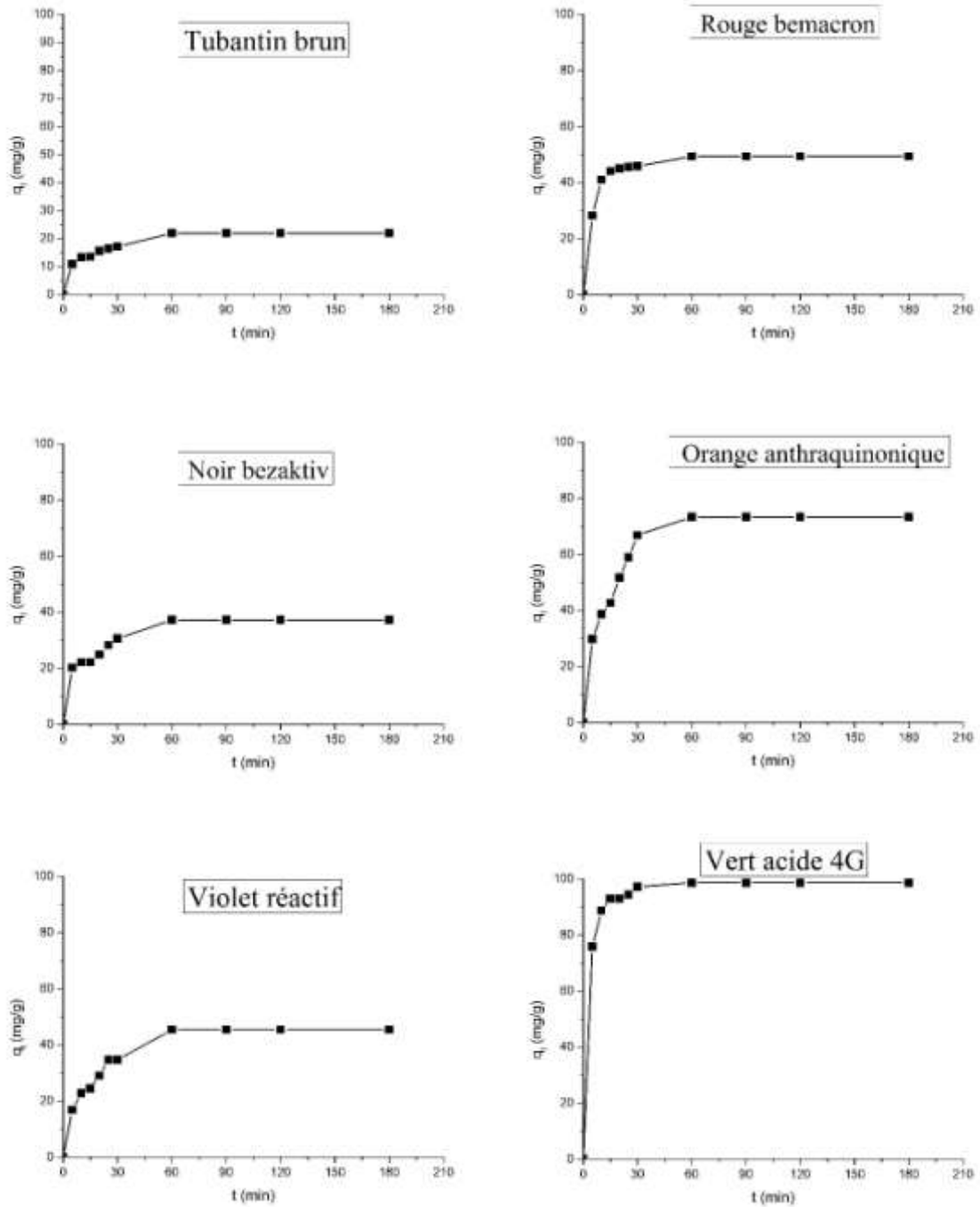


Figure. IV.13. Cinétique d'adsorption des différents colorants sur le charbon activé par K_2CO_3 .

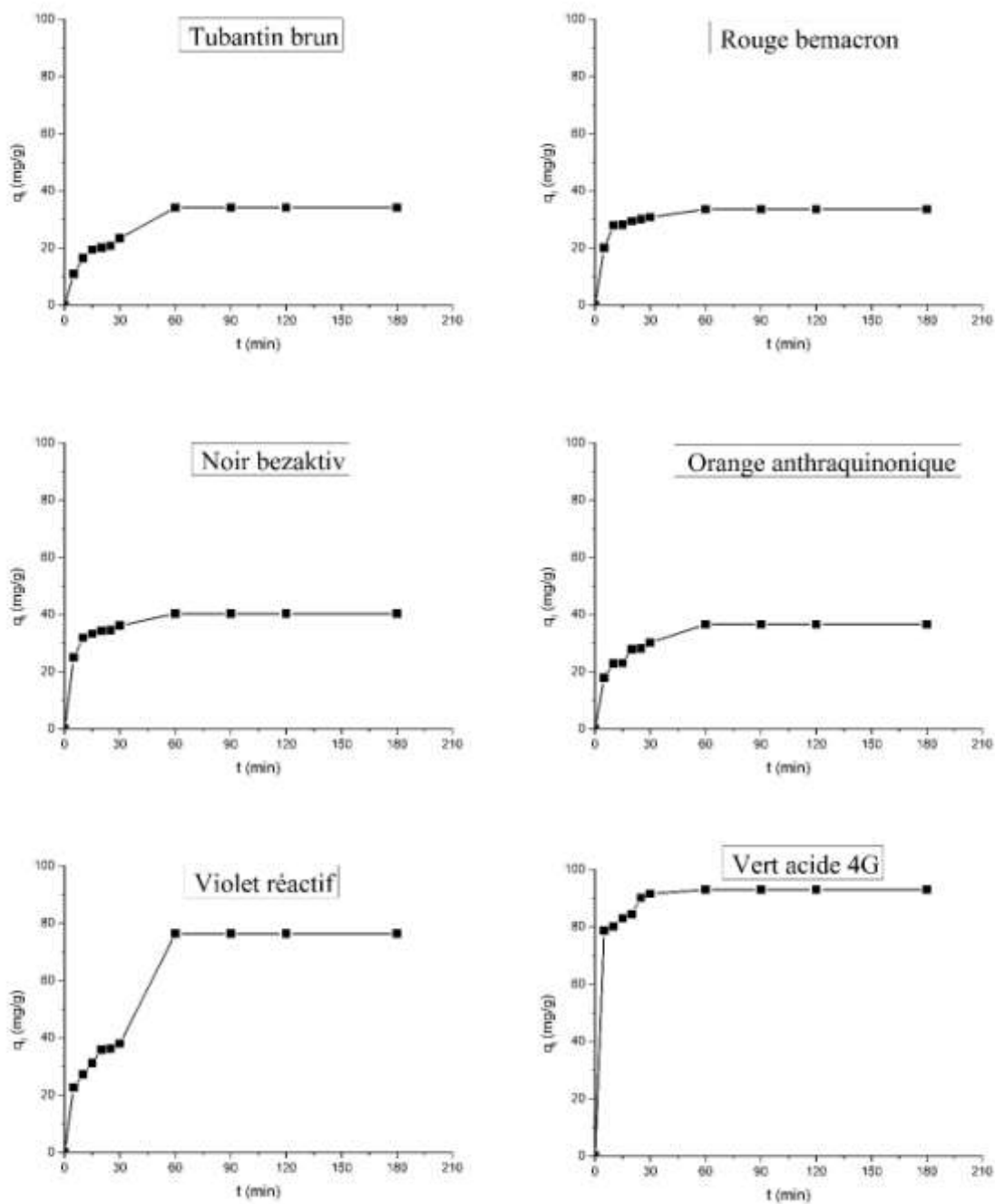


Figure. IV.14. Cinétique d'adsorption des différents colorants sur le charbon activé par H_2SO_4 .

D'après la figure. IV.13 et la figure. IV.14, les différentes courbes présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption des différents colorants par les charbons actifs dès les premières minutes de contact qui peut être due à la présence des sites actifs disponible à la surface des adsorbants puis une augmentation relativement lente (due à la diminution de ces derniers) jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

Le temps d'équilibre d'adsorption des différents colorants sur le charbon activé par le K_2CO_3 et le H_2SO_4 est atteint après 60min de contact pour chaque couple colorant/charbon actif.

Les quantités des polluants fixées à l'équilibre par le charbon activé par le K_2CO_3 et le H_2SO_4 sont représentées dans la figure. IV.15 et la figure. IV.16 respectivement et rassemblées dans le tableau. IV.7.

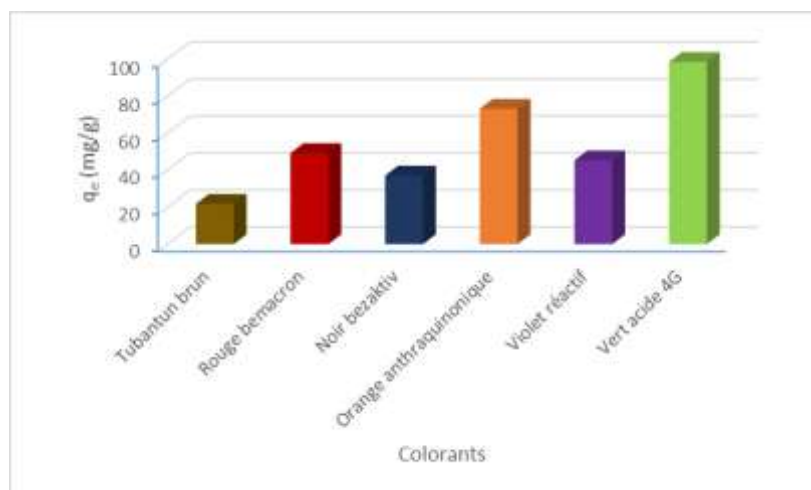


Figure. IV.15. Quantités des colorants fixées à l'équilibre par le charbon activé par K_2CO_3 .

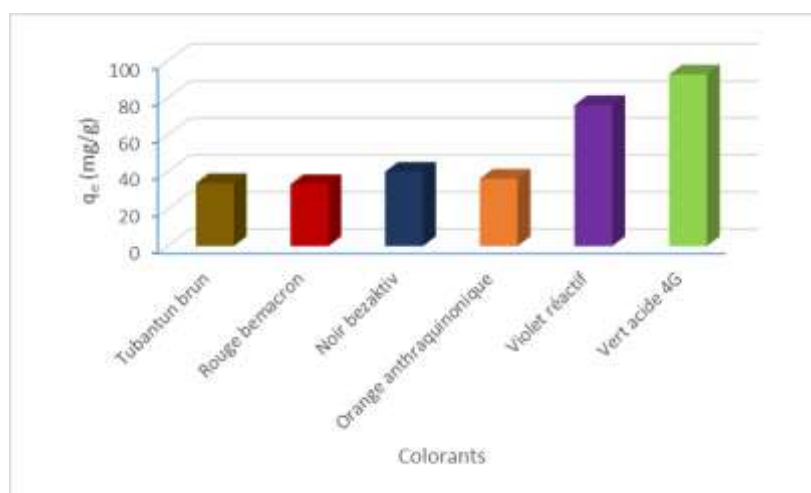


Figure. IV. 16. Quantités des colorants fixées à l'équilibre par le charbon activé par H_2SO_4 .

Tableau. IV.7 : Quantités des différents colorants fixées à l'équilibre par le charbon activé par K_2CO_3 et H_2SO_4 .

Charbon activé par	K_2CO_3		H_2SO_4	
	q_e (mg/g)	t_e (min)	q_e (mg/g)	t_e (min)
Tubantin brun	21,80	60	34,04	60
Rouge bemacon	49,27	60	33,46	60
Noir bezaktiv	33,71	60	40,21	60
Orange anthraquinonique	73,22	60	36,44	60
Violet réactif	45,31	60	76,22	60
Vert acide 4G	98,57	60	92,86	60

La figure. IV.15, la figure. VI.16 ainsi que le tableau. IV.7 montrent que les colorants ont une grande affinité pour les charbons activés comparé aux sciures de bois brute et traitée avec le fer.

A l'équilibre :

- Le charbon activé par K_2CO_3 fixe les colorants dans l'ordre suivant : Vert acide 4G > Orange anthraquinonique > Rouge bemacon > Violet réactif > Noir bezaktiv > Tubantin brun ;
- Le charbon activé par H_2SO_4 fixe les colorant dans l'ordre suivant : Vert acide 4G > Violet réactif > Noir bezaktiv > Orange anthraquinonique > Tubantin brun > Rouge bemacon.

IV.2. Validation des modèles cinétiques

IV.2.1. Détermination des constantes de vitesses

Afin d'étudier les constantes de vitesses d'adsorption des différents colorants sur la sciure de bois et le charbon activé, les modèles de Lagergren du premier ordre, pseudo second ordre et second ordre ainsi que le modèle d'Elovich ont été utilisés.

La conformité entre le modèle prédit et les résultats expérimentaux se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2). Ainsi, le modèle cinétique ayant le coefficient de corrélation le plus proche de 1 est adéquat pour décrire le plus correctement les cinétiques d'adsorption des colorants.

IV.2.1.1. Constantes de vitesses

Les modèles du premier ordre, du pseudo second ordre et du second ordre de Lagergren sont déterminés graphiquement comme suit :

- 1^{er} ordre : $\log (q_e - q_t)/q_e = f(t)$ pour la détermination de K_v ;
- Pseudo 2^{ème} ordre : $t/q_t = f(t)$ pour la détermination de K' ;
- 2^{ème} ordre : $1/(q_e - q_t) = f(t)$ pour la détermination de K .

a- Sciure de bois

Les résultats du modèle de Lagergren sont représentés par les figures. IV.17-IV.28 et les paramètres obtenus à partir des graphes sont rassemblés dans les tableaux. IV.8-IV.9.

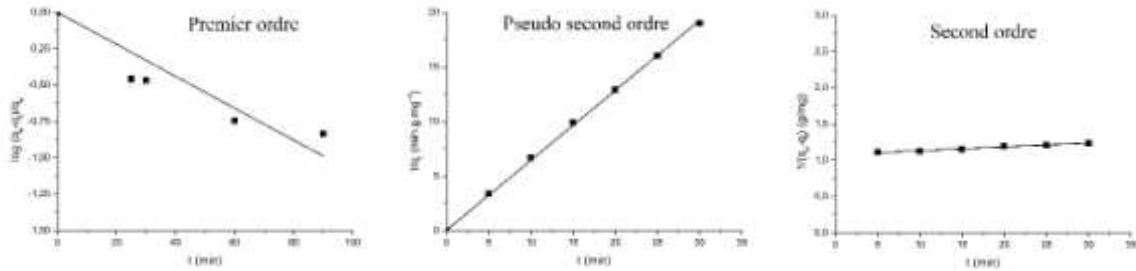


Figure.IV.17. Constantes de vitesses d’adsorption du tubantin brun par la sciure de bois brute.

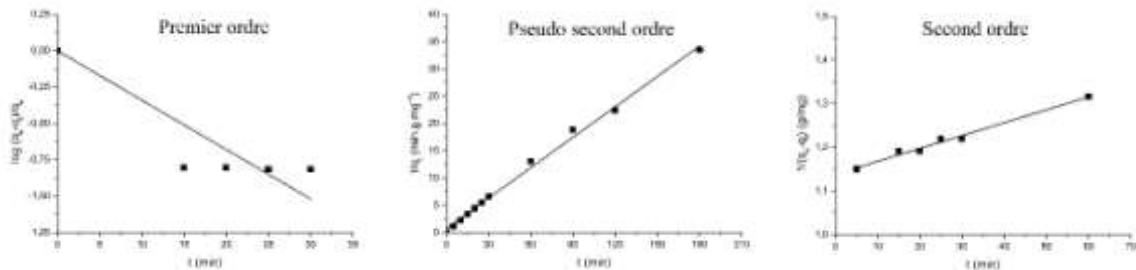


Figure. IV.18. Constantes de vitesses d’adsorption du rouge beamacron par la sciure bois brute.

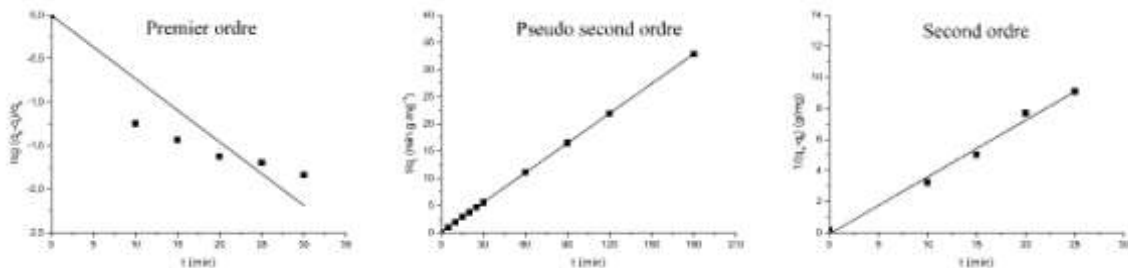


Figure. IV.19. Constantes de vitesses d’adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois brute.

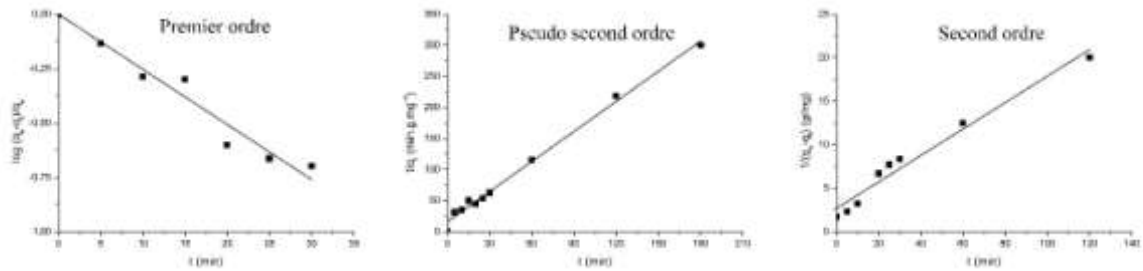


Figure. IV.20. Constantes de vitesses d'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois brute.

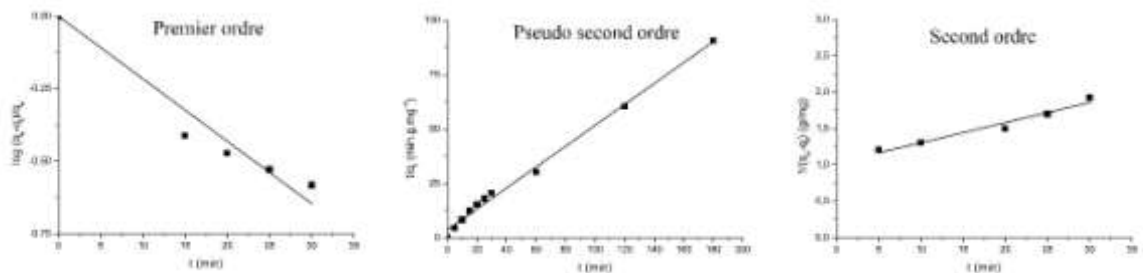


Figure. IV.21. Constantes de vitesses d'adsorption du violet réactif par la sciure de bois brute.

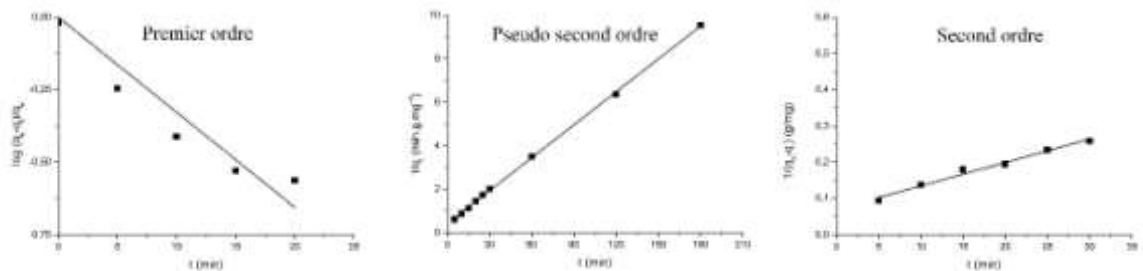


Figure. IV.22. Constantes de vitesses d'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois brute.

Tableau. IV.8 : Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren d'adsorption des colorants sur la sciure de bois brute.

Colorant	Premier ordre		Pseudo second ordre			Second ordre		
	K_v (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	K' ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	R^2	q_e (mg/g)	K ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	R^2
T.brun	-0,025	0,79	1,58	0,997	0,99	0,93	0,005	0,98
Rouge.B	-0,078	0,72	5,37	0,025	0,99	0,88	0,003	0,98
Noir.B	-0,168	0,75	5,49	0,186	1	-10,41	0,367	0,98
Orange.A	-0,058	0,95	0,62	0,082	0,99	0,38	0,152	0,96
Violet.R	-0,0500	0,93	2,08	0,033	0,99	0,98	0,028	0,95
Vert.A	-0,075	0,87	19,8	0,003	0,99	15,85	0,007	0,98

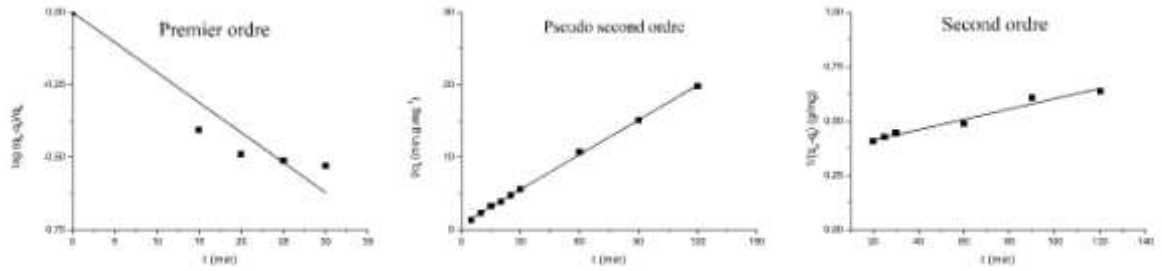


Figure. IV.23. Constantes de vitesses d'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois traitée avec le Fe.

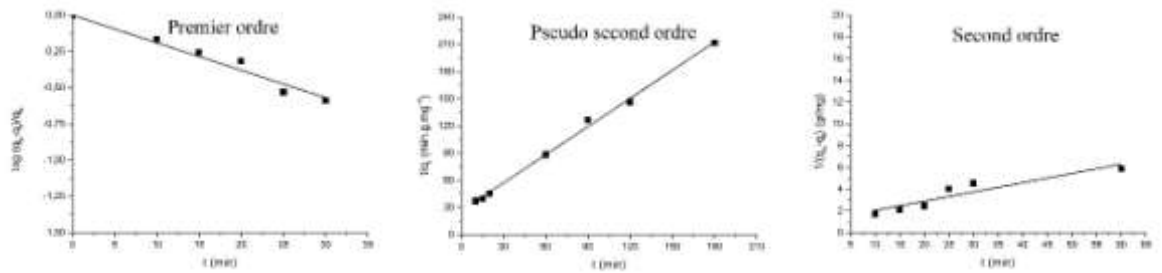


Figure. IV.24. Constantes de vitesses d'adsorption du rouge bemacron par la sciure de bois traitée avec le Fe.

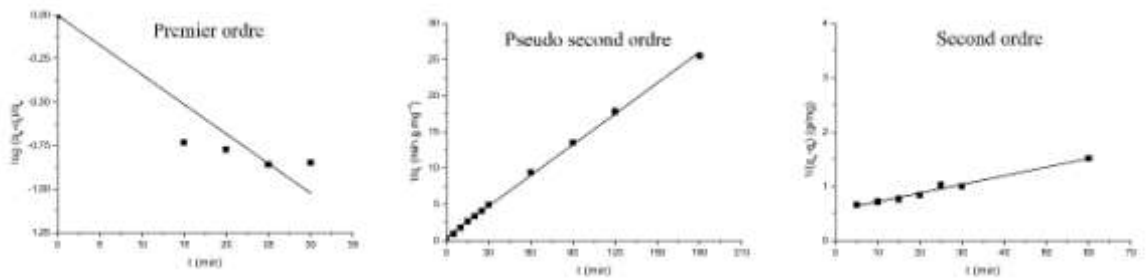


Figure. IV.25. Constantes de vitesses d'adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois traitée avec le Fe.

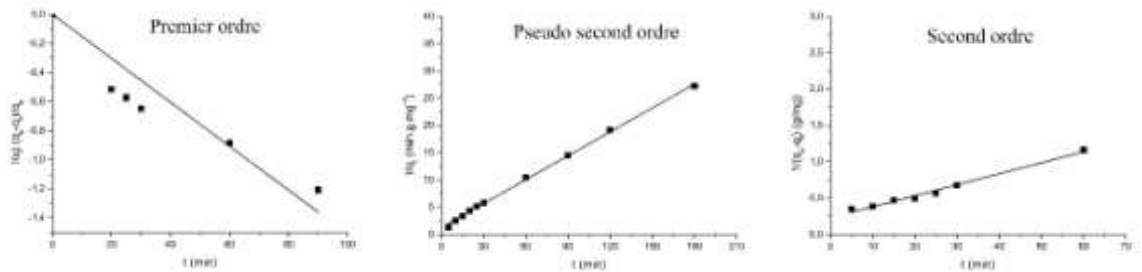


Figure. IV.26. Constantes de vitesses d'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois traitée avec le Fe.

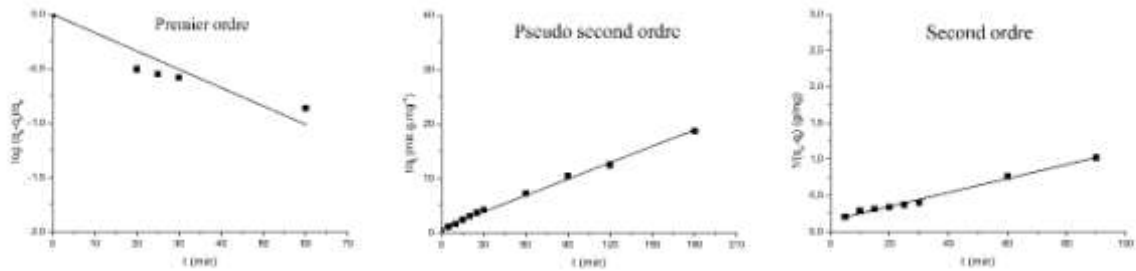


Figure. IV.27. Constantes de vitesses d'adsorption du violet réactif par la sciure de bois traitée avec le Fe.

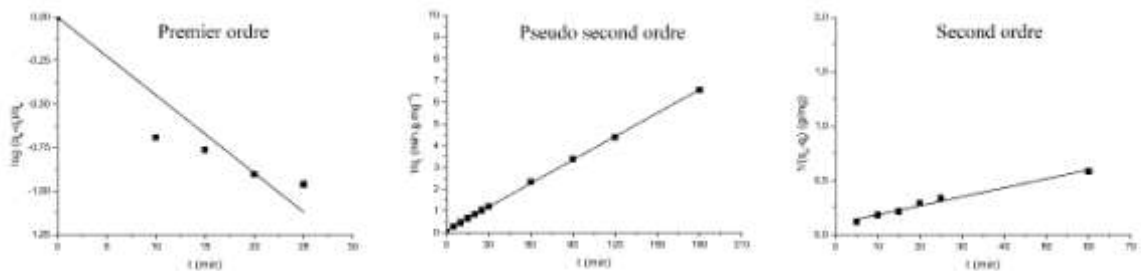


Figure. IV.28. Constantes de vitesses d'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois traitée avec le Fe.

Tableau. IV.9 : Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren d'adsorption des colorants sur la sciure de bois traitée avec Fe

Colorant	Premier ordre		Pseudo second ordre			Second ordre		
	K_v (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	K' ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	R^2	q_e (mg/g)	K ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	R^2
T.brun	-0,048	0,88	6,24	0,018	0,99	2,74	0,002	0,97
Rouge.B	-0,044	0,96	0,96	0,021	0,99	0,94	0,071	0,98
Noir.B	-0,078	0,83	7,05	0,021	0,99	1,802	0,016	0,98
Orange.A	-0,035	0,82	6,83	0,009	0,99	4,86	0,016	0,98
Violet.R	-0,039	0,81	9,94	0,006	0,99	7,07	0,010	0,98
Vert.A	-0,103	0,84	27,77	0,064	0,99	12,41	0,009	0,97

Tableau. IV.10 : Comparaison des quantités fixées des différents colorants à l'équilibre par la sciure de bois brute et traitée avec Fe entre l'expérience et les modèles étudiés.

Colorants	q_e exp (mg/g)		q_e calculé (mg/g) Pseudo second ordre		q_e calculé (mg/g) Second ordre	
	SDBB	SDBT	SDBB	SDBT	SDBB	SDBT
T.brun	2,39	7,63	1,58	6,24	0,93	2,74
Rouge.B	5,37	0,85	5,37	0,96	0,88	0,94
Noir.B	5,83	7,06	5,49	7,05	-10,41	1,802
Orange.A	0,60	6,62	0,62	6,83	0,38	4,86
Violet.R	1,99	6,64	2,08	9,94	0,98	7,07
Vert.A	18,86	27,43	19,80	27,77	15,85	12,41

b- Charbon actif

Les figures 29-40 représentent les modèles cinétiques selon Lagergren pour l'adsorption des différents colorants par les charbons actifs.

Les résultats obtenus à partir des différentes courbes sont rassemblés dans le tableau. IV.11, et le tableau. IV.12.

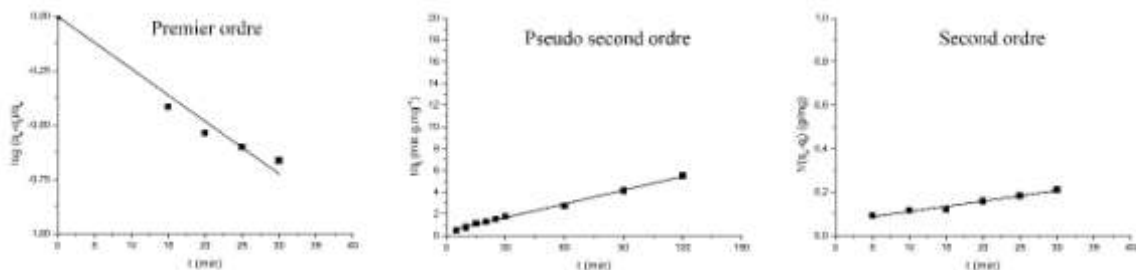


Figure. IV.29. Constantes de vitesses d'adsorption du tubantin brun par le charbon activé par K_2CO_3 .

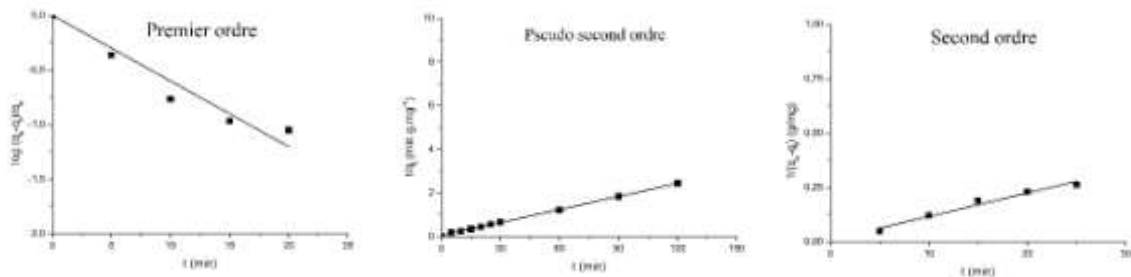


Figure. IV.30. Constantes de vitesses d'adsorption du rouge bemacron par le charbon activé par K_2CO_3 .

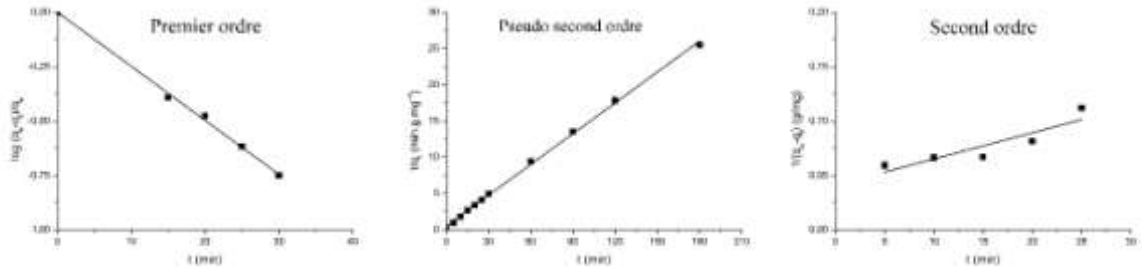


Figure. IV.31. Constantes de vitesses d'adsorption du noir bezaktiv par le charbon activé par K_2CO_3 .

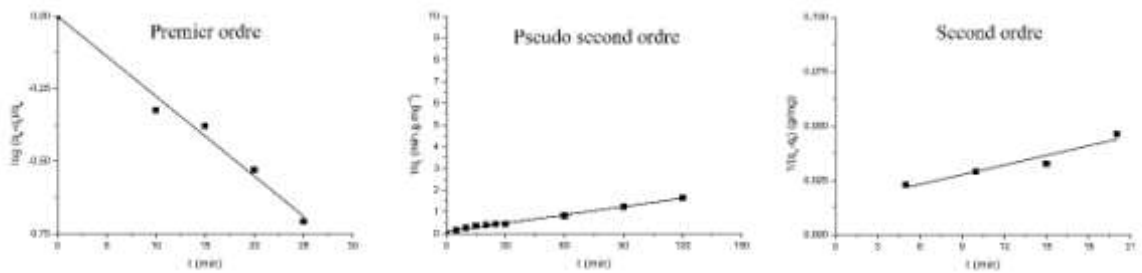


Figure. IV.32. Constantes de vitesses d'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon activé par K_2CO_3 .

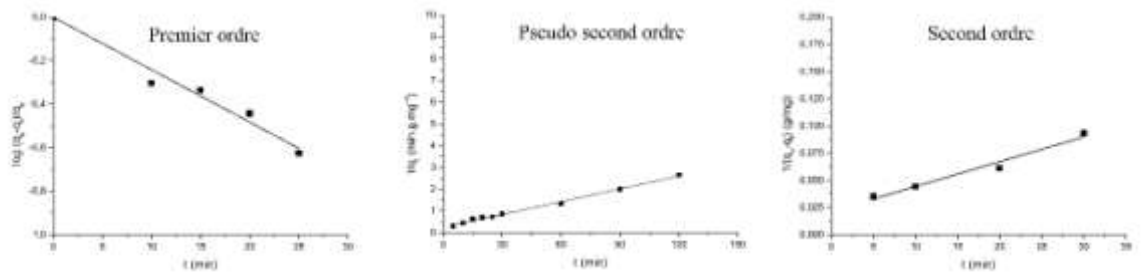


Figure. IV.33. Constantes de vitesses d'adsorption du violet réactif sur le charbon activé par K_2CO_3 .

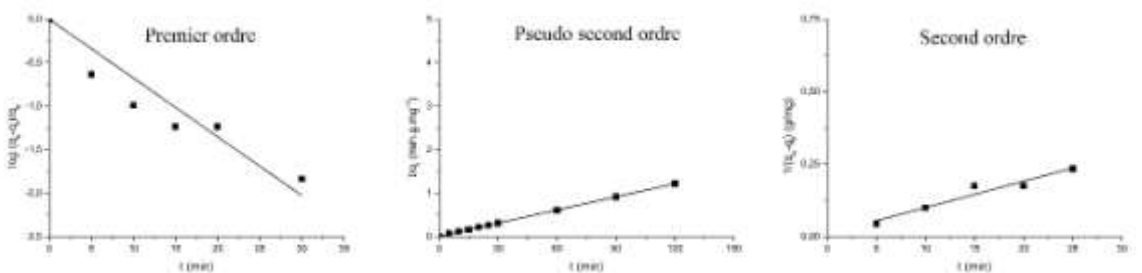


Figure. IV.34. Constantes de vitesses d'adsorption du vert acide 4G sur le charbon activé par K_2CO_3 .

Tableau. IV.11 : Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren d'adsorption des colorants sur le charbon activé par K_2CO_3 .

Colorant	Premier ordre		Pseudo second ordre			Second ordre		
	K_v (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	K' (10^{-3}) ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	R^2	q_e (mg/g)	K ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	R^2
T.brun	-0,056	0,96	23,75	2,27	0,99	18,28	0,005	0,97
Rouge.B	-0,138	0,92	50,25	449	0,99	69,44	0,010	0,97
Noir.B	-0,057	0,99	39,53	1,73	0,99	29,85	0,003	0,89
Orange.A	-0,063	0,98	78,74	0,84	0,99	71,94	0,002	0,96
Violet.R	-0,055	0,96	51,02	0,77	0,99	46,08	0,002	0,98
Vert.A	-0,155	0,85	100,00	4,90	0,99	104,17	0,010	0,96

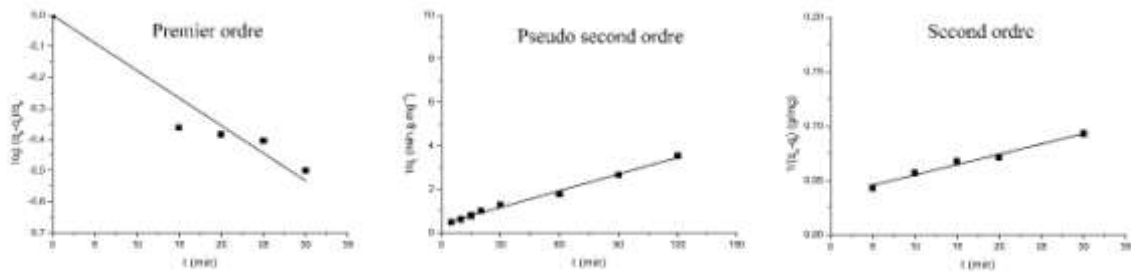


Figure. IV.35. Constantes de vitesses d'adsorption du tubantin brun sur le charbon activé par H_2SO_4

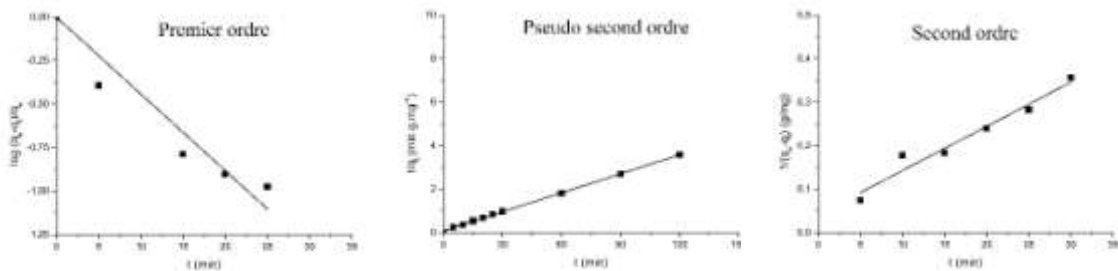


Figure. IV.36. Constantes de vitesses d'adsorption du rouge bemacron sur le charbon activé par H_2SO_4 .

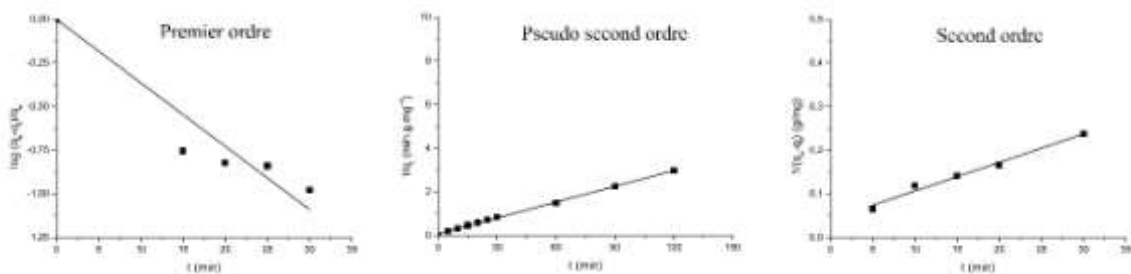


Figure. IV.37. Constantes de vitesses d'adsorption du noir bezaktiv sur le charbon activé par H_2SO_4 .

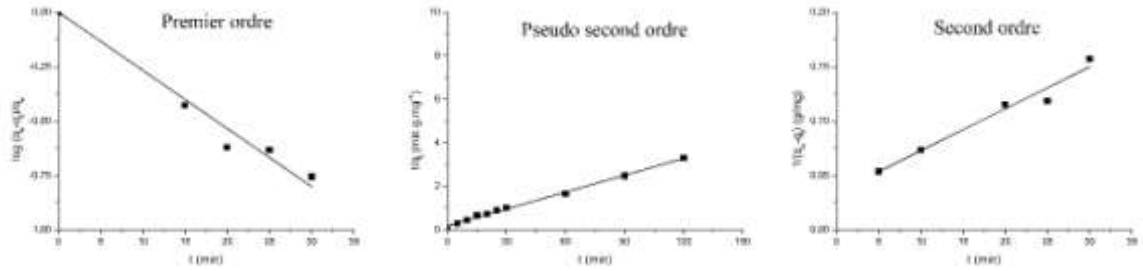


Figure. IV.38. Constantes de vitesses d'adsorption de l'orange anthraquinonique sur le charbon activé par H_2SO_4 .

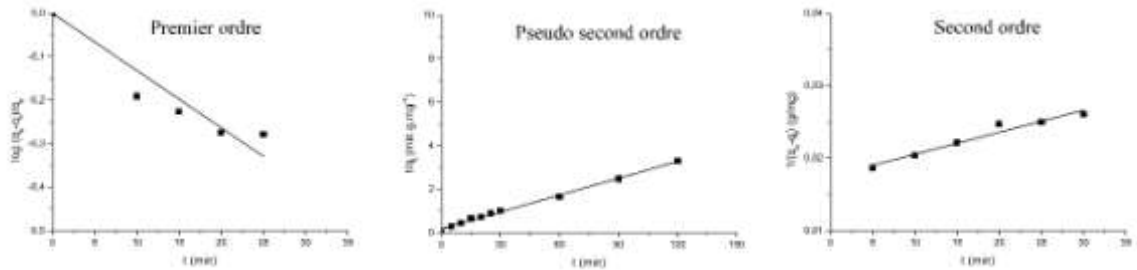


Figure. IV.39. Constantes de vitesses d'adsorption du violet réactif sur le charbon activé par H_2SO_4 .

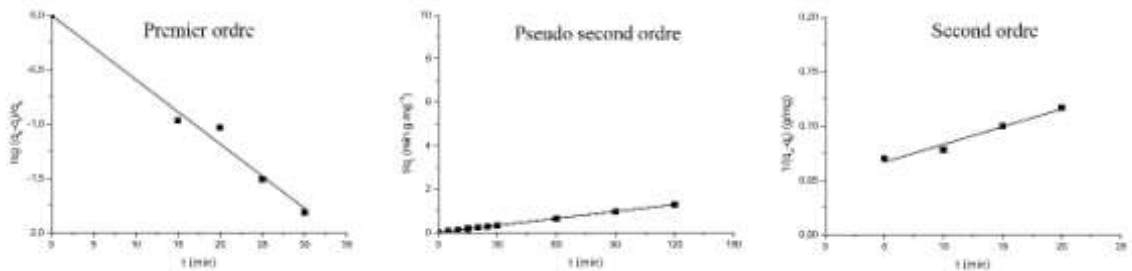


Figure. IV.40. Constantes de vitesses d'adsorption du vert acide 4G sur le charbon activé par H_2SO_4 .

Tableau. IV.12 : Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren d'adsorption des colorants sur le charbon activé par H₂SO₄.

Colorant	Premier ordre		Pseudo second ordre			Second ordre		
	K _v (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	K'(10 ⁻³) (min ⁻¹ .g/mg)	R ²	q _e (mg/g)	K (min ⁻¹ .g/mg)	R ²
T.brun	-0,041	0,91	39,22	0,83	0,99	30,49	0,002	0,98
Rouge.B	-0,101	0,90	34,25	5,29	0,99	28,01	0,010	0,97
Noir.B	-0,084	0,88	41,32	3,88	0,99	29,94	0,007	0,98
Orange.A	-0,061	0,96	38,61	2,00	0,99	30,67	0,004	0,97
Violet.R	-0,030	0,86	44,84	1,92	0,99	57,14	0,0003	0,95
Vert.A	-0,136	0,98	94,34	4,39	0,99	37,45	0,005	0,89

Tableau. IV.13 : Comparaison des quantités fixées des différents colorants à l'équilibre par le charbon activé par K₂CO₃ et H₂SO₄ entre l'expérience et les modèles étudiés.

Charbon activé par	q _e exp (mg/g)		q _e calculé (mg/g) Pseudo second ordre		q _e calculé (mg/g) Second ordre	
	K ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄	K ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄	K ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄
	T.brun	21,80	34,04	23,75	39,22	18,28
Rouge.B	49,27	33,46	50,25	34,25	69,44	28,01
Noir.B	33,71	40,21	39,53	41,32	29,85	29,94
Orange.A	73,22	36,44	78,74	38,61	71,94	30,67
Violet.R	45,31	76,22	51,02	44,84	46,08	57,14
Vert.A	98,57	92,86	100,00	94,34	104,17	37,45

D'après les résultats obtenus rassemblés dans le tableau. IV.8, le tableau. IV.9, le tableau. IV.11 et le tableau. IV.12 ainsi que la comparaison effectuée dans le tableau. IV.10 et le tableau. IV.13 pour la sciure de bois et le charbon actif respectivement, il apparait que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorptions des différents colorants par les différents supports avec un coefficient de corrélation plus élevé (R²=0,99). De même, les valeurs de q_e obtenus sont proches de ceux déterminées expérimentalement ce qui justifie encore que les cinétiques d'adsorption des différents colorants par les différents adsorbants étudiés sont du pseudo second ordre.

IV.2.1.2. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est parmi les modèles les plus utilisés afin de vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption. Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq_e}{q_t} = \alpha \exp(\beta q_t) \quad (1)$$

L'intégration de cette l'équation donne l'équation linéaire suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} + \ln(t) \quad (2)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g) ;

t : temps de contact (min) ;

α : taux initiale d'adsorption (mg/g.min) ;

t : temps de contact (min) ;

α : taux initiale d'adsorption (mg/g.min) ;

L'équation d'Elovich (2) a été utilisée afin de corréler les données expérimentales en portant graphiquement $q_t = f(\ln t)$. α et β ont été déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

Les résultats du modèle d'Elovich sont représentés par les figures. IV.41-IV.42 pour la sciure de bois brute et traitée avec le fer et par les figures. IV.43-IV.44 pour le charbon activé par K_2CO_3 et H_2SO_4 . Les paramètres obtenus à partir des graphes sont rassemblés dans les tableaux. IV.14-IV.15 pour la sciure de bois et dans les tableaux. IV.16-IV.17 pour le charbon actif.

a- Sciure de bois

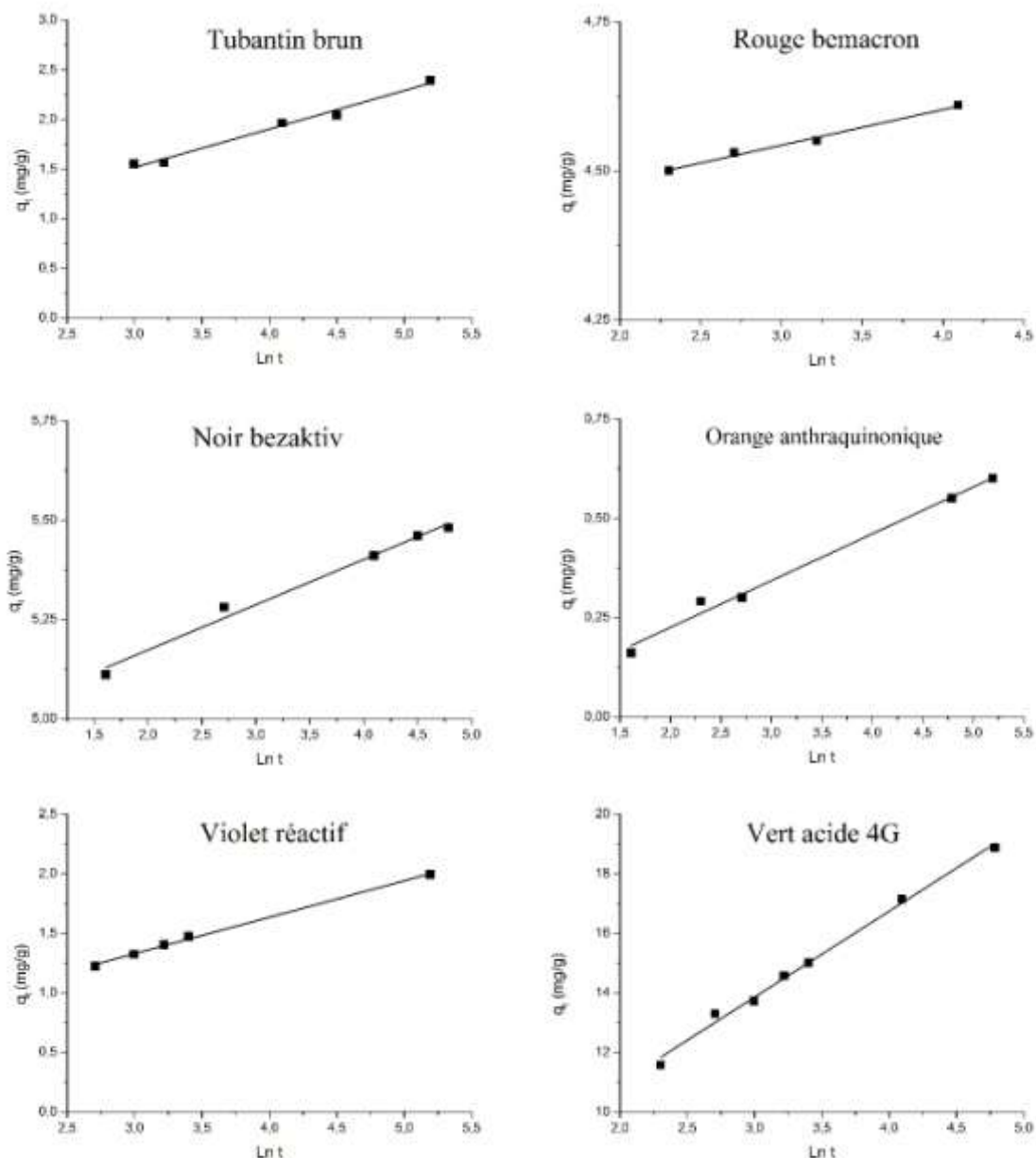


Figure. IV.41. Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption des colorants par la sciure de bois brute.

Tableau. IV.14 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich d'adsorption des colorants sur la sciure de bois brute.

Colorant	Brun.T	Rouge.B	Noir. B	Orange. A	Violet. R	Vert. A
R^2	0,98	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99
α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,96	2,91.10 ³⁰	7,22. 10 ¹⁷	0,11	1,16	17,31
β (g.mg ⁻¹)	2,58	16,72	8,76	8,41	3,27	0,35

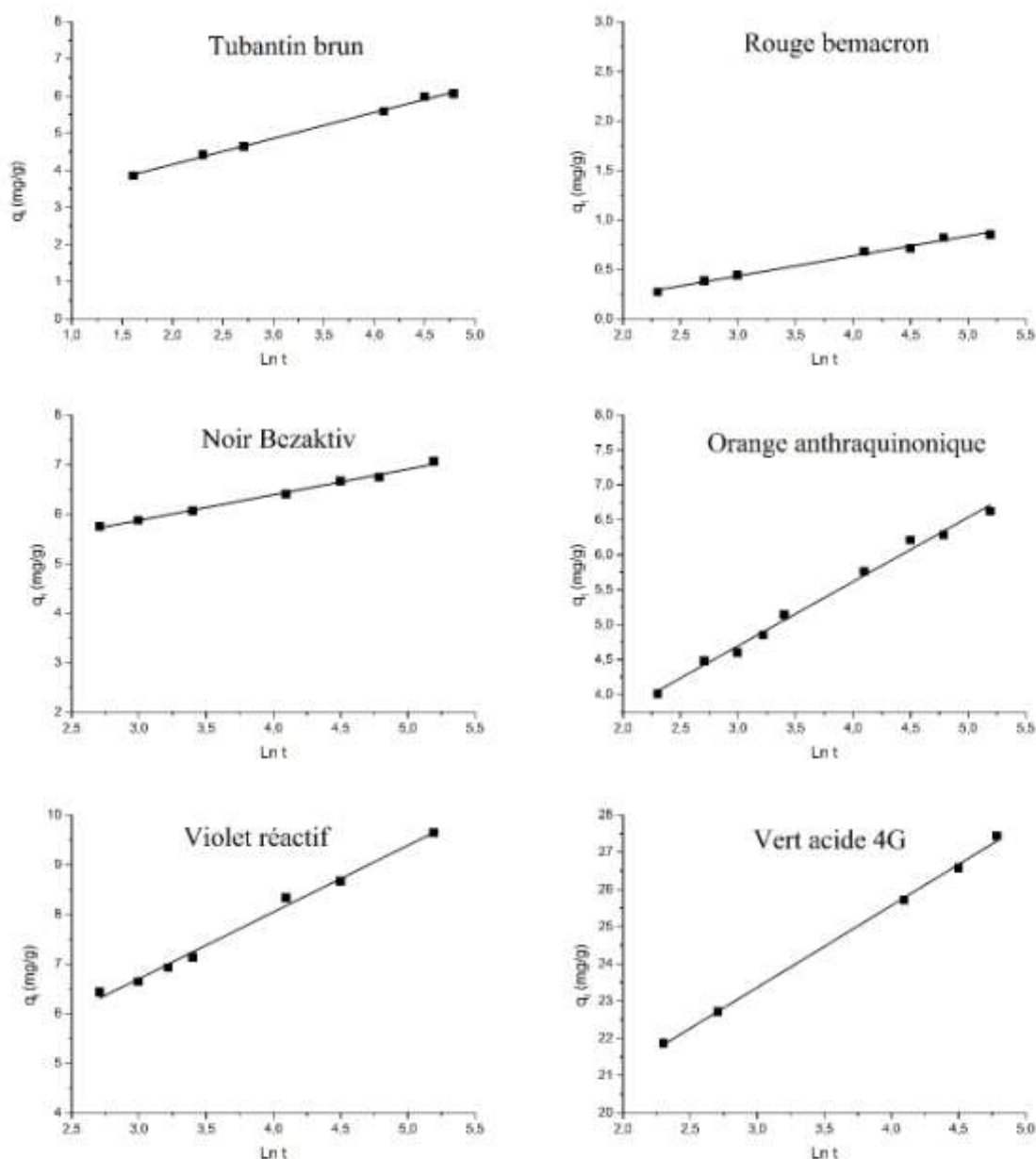


Figure. IV.42. Modèle cinétique d’Elovich d’adsorption des colorants par la sciure de bois traitée avec Fe.

Tableau. IV.15 : Paramètres cinétiques du modèle d’Elovich d’adsorption des colorants sur la sciure de bois traitée avec Fe

Colorant	Brun.T	Rouge.B	Noir. B	Orange. A	Violet. R	Vert. A
R^2	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99
α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	35,99	0,086	2,23.10 ³	7,53	9,81	4,42.10 ³
β (g.mg ⁻¹)	1,43	4,95	1,94	1,09	0,75	0,45

b- Charbon actif

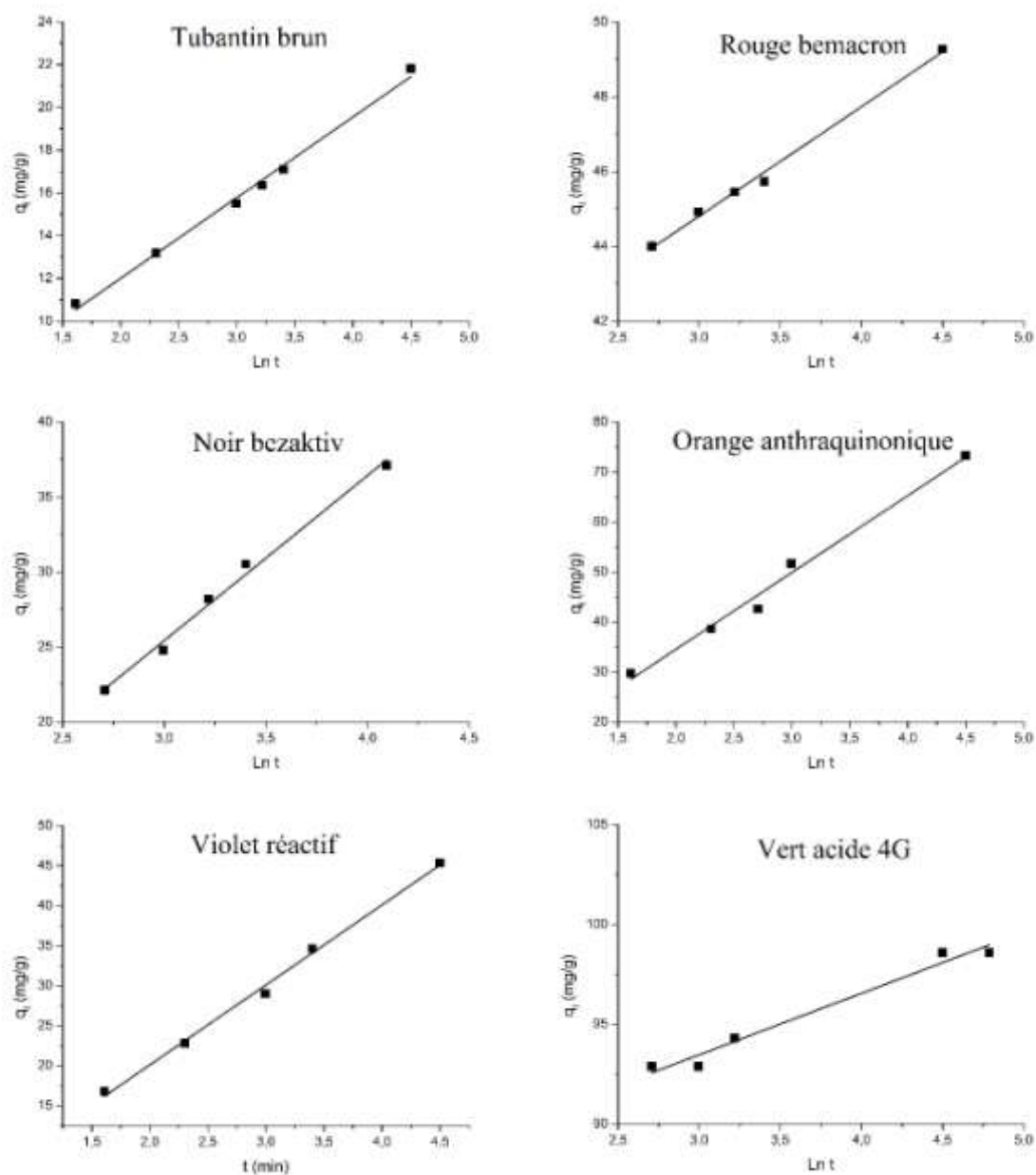


Figure. III.43. Modèle cinétique d’Elovich d’adsorption des colorants sur le charbon activé par K_2CO_3 .

Tableau. IV.16 : Paramètres cinétiques du modèle d’Elovich d’adsorption des colorants sur le charbon activé par K_2CO_3 .

Colorant	Brun.T	Rouge.B	Noir. B	Orange. A	Violet. R	Vert. A
R^2	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99	0,97
α ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	12,32	$6,48.10^5$	5,51	19,591	10,06	$2,30.10^{12}$
β ($g.mg^{-1}$)	0,26	0,34	0,09	0,07	0,10	0,33

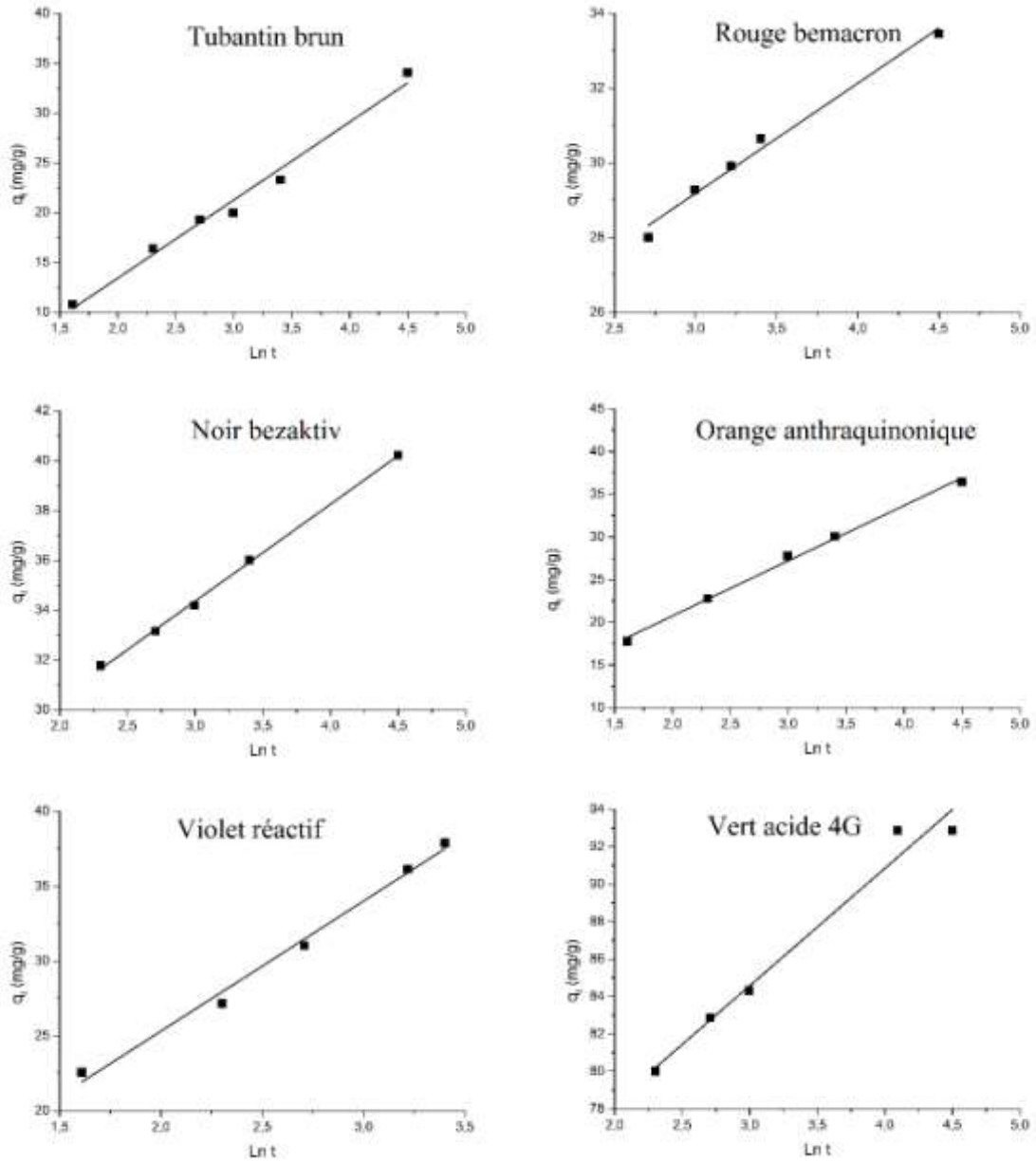


Figure. IV.44. Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption des colorants par le charbon activé par H₂SO₄.

Tableau. IV.17 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich d'adsorption des colorants sur le charbon activé par H₂SO₄.

Colorant	Brun.T	Rouge.B	Noir. B	Orange. A	Violet. R	Vert. A
R²	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	0,97
α (mg.g⁻¹.min⁻¹)	5,87	2,93.10 ³	1,31.10 ³	21,62	21,64	2,25.10 ⁵
β (g.mg⁻¹)	0,13	0,34	0,26	0,16	0,12	0,16

La linéarité entre q_t et $\ln t$ ainsi que les valeurs du coefficient R^2 qui sont très proches de l'unité indiquent clairement que le modèle d'Elovich est bien vérifié et confirment la nature chimique de toutes les réactions d'adsorptions réalisées des différents colorants sur la sciure de bois brute et traitée avec le fer. En revanche, nous avons constaté que les valeurs des constantes α et β calculées par ce modèle ne corrèlent pas avec les données expérimentales. A titre d'exemple : α calculée pour les couples rouge bemaçon/sciure de bois brute et le vert acide 4G/charbon activé avec K_2CO_3 est de l'ordre de $2,91 \cdot 10^{30} \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et de $2,29 \cdot 10^{12} \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ respectivement qui sont loin des valeurs expérimentales trouvées qui sont de l'ordre de $5,37 \text{ mg.g}^{-1}$ et $98,57 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement.

Le modèle d'Elovich utilisé présente des difficultés concernant le recouvrement des sites d'adsorption, ce qui montrent que ce modèle ne décrit pas correctement les résultats expérimentaux puisqu'il est basé sur des hypothèses qui peuvent être validées ou pas selon les couples adsorbant/adsorbant utilisés.

Cette constatation a été observée durant les travaux de Hamdaoui et Al pour l'adsorption du phénol et du chlorophénol sur le charbon actif en grains [2] ainsi que dans les travaux de Ncibi et Al pour l'adsorption des colorants sur les fibres d'herbes marine (*ocidonia oceanica*) [3].

IV.3. Etude de l'influence de quelques paramètres

IV.3.1. Effet du pH initial des solutions

Le pH est le facteur le plus important dans l'étude de l'adsorption. Celui-ci contrôle le processus d'adsorption et peut déterminer à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que l'ionisation de l'adsorbant [4].

Afin d'évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'adsorption des différents colorants sur les différents supports, une série d'expériences a été menée en mettant en contact 100mL de solution colorée de concentration 100ppm avec 0,33g de sciure de bois ou 0,1g de charbon actif à la température ($23^\circ\text{C} \pm 2$) pour une durée de 2h et en faisant varier le pH initial des différentes solutions de 2 à 12.

Pour l'adsorption des solutions colorées sur la sciure de bois, l'ajustement du pH a été effectué par l'ajout d'une solution de H_2SO_4 0,1N pour le milieu acide et d'une solution de NaOH 0,1N pour un milieu alcalin [5].

Pour l'adsorption des solutions colorées sur le charbon activé, l'ajustement du pH a été effectué par l'ajout d'une solution de HCl 0,1N pour le milieu acide et d'une solution de NaOH 0,1N pour un milieu alcalin [6].

IV.3.1.1. Effet du pH sur la longueur d'onde maximale des colorants

Afin d'évaluer l'effet du pH initial sur la longueur d'onde maximale des colorants étudiés, les solutions colorées ont été préparées en faisant varier le pH de 2 à 12 et la longueur d'onde maximale a été déterminée.

Nous avons constaté que λ_{\max} des différents colorants n'a pas changer et donc le pH initial n'a aucun effet sur la longueur d'onde maximale des solutions.

a- Sciure de bois

Les résultats de l'effet du pH initial sur l'adsorption des différents colorants sur la sciure de bois sont rassemblés dans les figures. IV.45-IV.50.

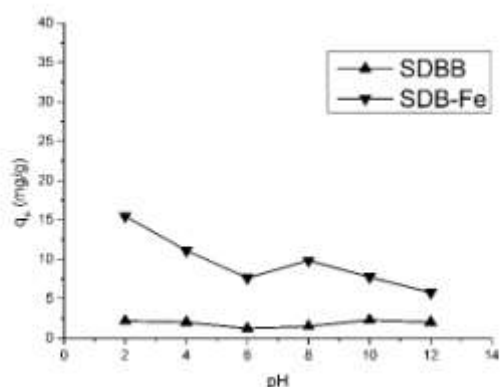


Figure. IV.45. Effet du pH initial sur l'adsorption du tubantin brun sur la sciure de bois.

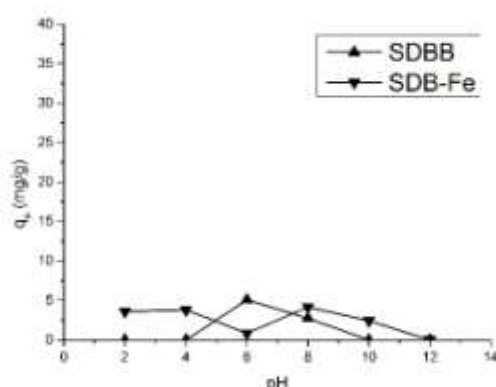


Figure. IV.46. Effet du pH initial sur l'adsorption du rouge bemacon sur la sciure de bois.

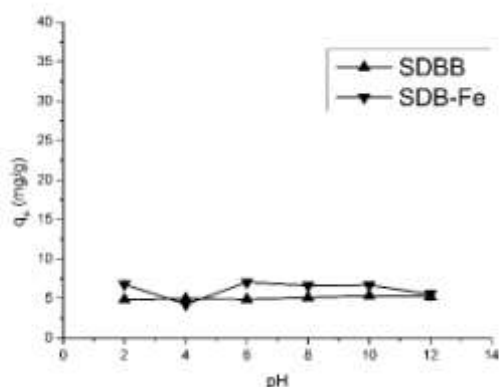


Figure. IV.47. Effet du pH initial sur l'adsorption du noir bezaktif sur la sciure de bois.

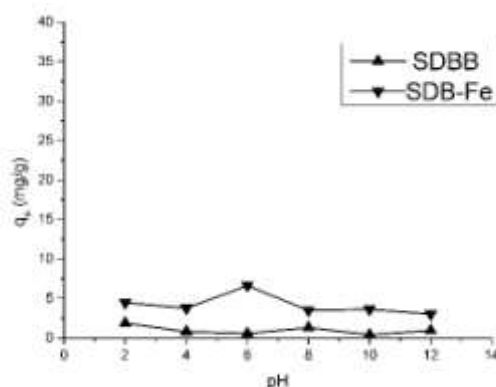


Figure. IV.48. Effet du pH initial sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur la sciure de bois.

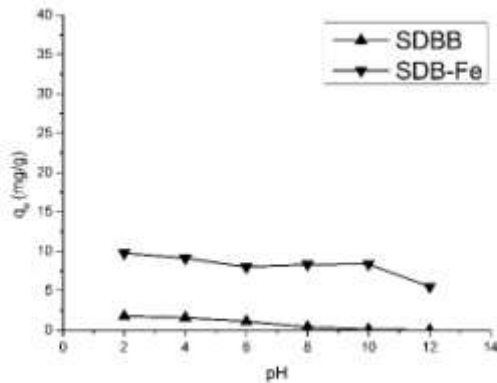


Figure. IV.49. Effet du pH initial sur l'adsorption du violet réactif sur la sciure de bois.

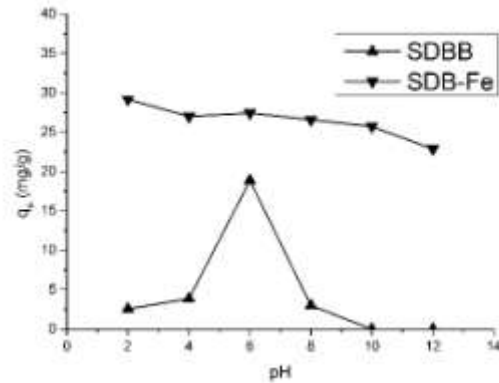


Figure. IV.50. Effet du pH initial sur l'adsorption du violet réactif sur la sciure de bois.

Les résultats obtenus à partir des graphes montrent que le pH initial des solutions colorées n'a pas une influence significative sur l'adsorption des différents colorants étudiés sauf pour l'adsorption du tubantin brun sur la sciure de bois traitée avec le fer ainsi que l'adsorption du vert acide 4G sur la sciure de bois brute.

Pour l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du tubantin brun sur la sciure de bois traitée avec le fer, la capacité d'adsorption est maximale à pH=2 puis diminue lorsque pH est supérieur à pH_{PZC} ($pH_{PZC} = 2,2$) à cause de la répulsion entre la surface du support chargée négativement et les molécules du colorants qui le sont aussi.

Compte à l'effet du pH sur l'adsorption du vert acide 4G sur la sciure de bois brute, l'augmentation de la capacité de fixation à pH inférieur à pH_{PZC} ($pH_{PZC} = 4,2$) pourrait être due à une attraction entre la surface de l'adsorbant chargée positivement et celle des molécules du colorant qui sont chargées négativement. La diminution de la capacité de fixation au-delà de ce pH pourrait être causée par une répulsion entre la surface du support qui est devenue chargée négativement et celle des molécules du colorant qui le sont aussi.

Cette constatation a été observée par Benguella [7] lors de la fixation du jaune bezanyl, du rouge bezanyl et du vert nylomine sur les argiles ainsi que par Sivaraj [8] lors de la fixation du violet acide sur les épiluchures d'orange. Ces études ont montré que lorsque le pH est acide, l'adsorption des colorants augmente. En revanche, pour des pH alcalins, la quantité du colorant fixée diminue.

b- Charbon actif

Les résultats de l'effet du pH initial sur l'adsorption des différents colorants sur le charbon actif sont représentés dans les figures. IV.51-IV.56.

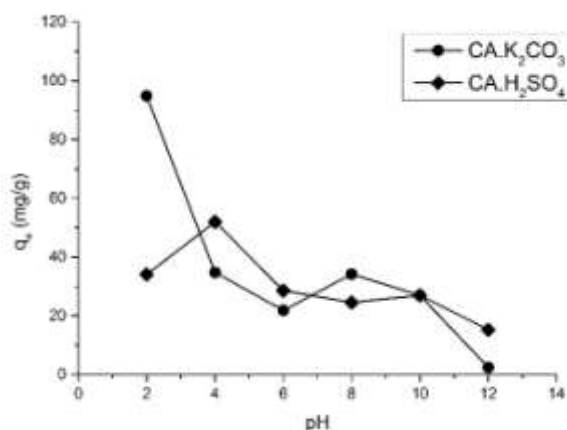


Figure. IV.51. Effet du pH initial sur l'adsorption du tubantin brun sur le charbon activé.

D'après la figure. IV.51, le pH initial a un effet très important sur l'adsorption du tubantin brun sur le charbon activé par K₂CO₃. L'adsorption est au maximum à pH très acide (94,8 mg/g à pH=2) puis diminue par la suite. Ceci pourrait être causé par une attraction entre les molécules du colorant anionique et les ions H⁺ présents en solution lorsque le pH est inférieur à pH_{PZC} (pH_{PZC}=6,9).

A pH>6, la capacité de rétention augmente puis diminue jusqu'à atteindre 2,46 mg/g à pH=12 à cause de la répulsion adsorbant(-)/adsorbant(-) puisque le pH> pH_{PZC}.

La figure. IV.51 indiquant l'effet du pH sur l'adsorption du tubantin brun sur le charbon activé avec H₂SO₄ montre que la capacité d'adsorption est faible à pH=2 et augmente pour atteindre un maximum d'adsorption à pH=4. Ceci pourrait être dû au fait qu'à pH<pH_{PZC} (pH_{PZC}=4,1) la surface du support est chargée positivement et les molécules du colorant sont chargées négativement, donc, il y'a une attraction entre ces deux derniers. La quantité du colorant adsorbée diminue par la suite à cause de la répulsion entre les molécules du colorant anionique et la surface du support qui est devenue chargée négativement.

Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs par Zeggai et Kherchouche qui ont étudié l'adsorption du colorant bleu turquoise sur le charbon actif [9] ainsi que les travaux de Chen et al qui portent sur l'étude de l'élimination du méthyl orange

par l'argile modifiée [10]. Ces études ont montré un maximum d'adsorption à pH très acide puis une diminution dans la capacité de rétention vers des pH plus alcalins.

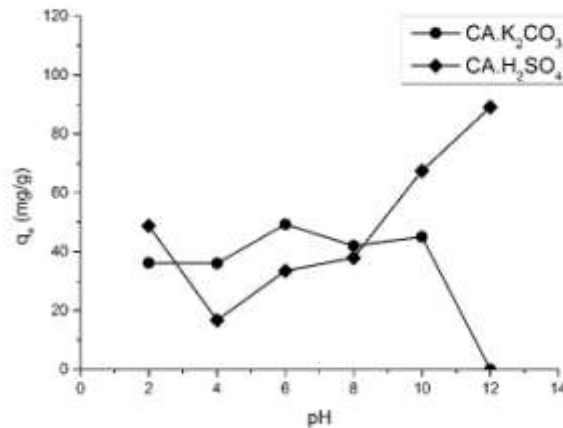


Figure. IV.52. Effet du pH initial sur l'adsorption du rouge bemacron sur le charbon activé.

La figure. IV.52 montre que la capacité d'adsorption du colorant par le charbon activé par K₂CO₃ augmente lentement avec l'augmentation du pH dans la gamme de pH acide pour atteindre un maximum d'adsorption à pH=6 puis diminue jusqu'à atteindre 0mg/g adsorbé à pH=12.

Pour l'adsorption du colorant sur le charbon activé par H₂SO₄, la figure. IV.52 montre une diminution d'adsorption entre pH=2 et pH=4 puis une augmentation jusqu'à atteindre un maximum d'adsorption à pH=12 (89,09 mg/g).

Des résultats similaires à l'adsorption du colorant par le charbon activé par K₂CO₃ ont été reportés par des travaux antérieurs par Ozacar et Sengil sur l'adsorption d'un colorant dispersé sur l'alunite [11]. Ces travaux ont montré une diminution dans la capacité de rétention dans la gamme de pH alcalin.

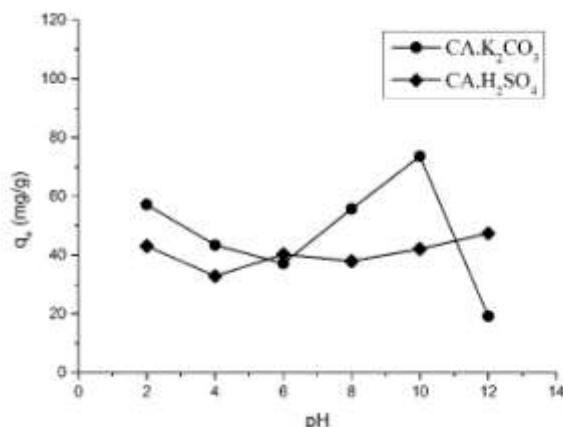


Figure. IV.53 Effet du pH initial sur l'adsorption du noir bezaktiv sur le charbon activé.

D'après la figure. IV.53 qui montre l'effet du pH initial sur l'adsorption du noir bezaktiv sur le charbon activé, la capacité adsorbée à l'équilibre diminue en milieu acide. Ceci pourrait être due à l'interaction répulsive entre les molécules du colorant réactif et la surface de l'adsorbant. A pH=6 pour le couple colorant/charbon activé avec K₂CO₃, la capacité du colorant adsorbé augmente pour atteindre un maximum d'adsorption à pH=10 (73,65mg/g). Pour le couple colorant/charbon activé par H₂SO₄, la capacité adsorbée à l'équilibre augmente lentement à partir de pH=4 pour atteindre un maximum d'adsorption à pH=12 (47,38mg/g).

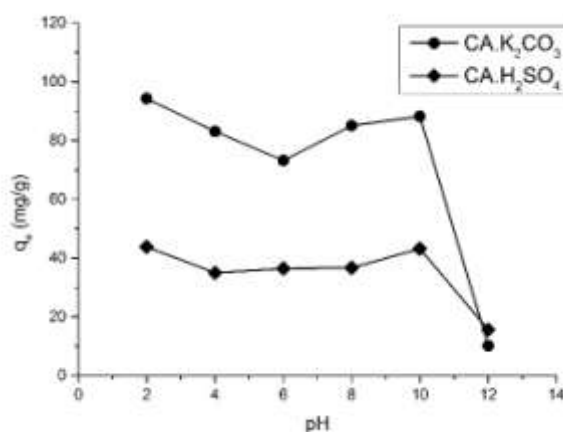


Figure. IV.54 Effet du pH initial sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur le charbon activé.

L'effet du pH initial sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon activé par K₂CO₃ et H₂SO₄ représentés dans la figure. IV.54 révèle une diminution importante dans la quantité du colorant adsorbée dans la gamme de pH allant de 2 à 6 pour le charbon activé par K₂CO₃ et de 2 jusqu'à 4 pour le charbon activé par H₂SO₄.

Cette diminution pourrait être induite par une répulsion entre l'adsorbant et le colorant.

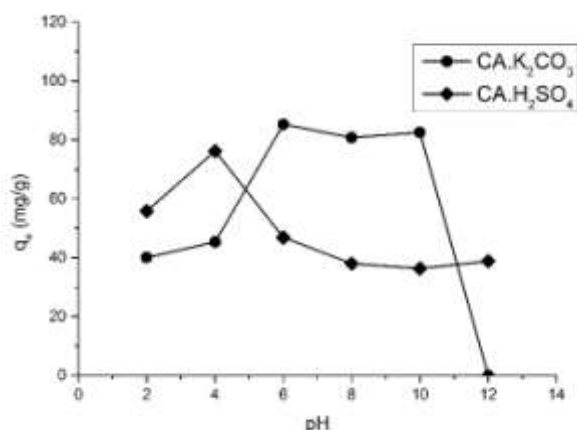


Figure. IV.55. Effet du pH initial sur l'adsorption du violet réactif sur le charbon activé.

La figure. IV.55 montre une évolution dans la capacité d'adsorption du colorant sur les charbons actifs en fonction du pH initial lorsque le pH est inférieur à pH_{pzc} ($2 < pH < 6$ pour colorant/ CA.1 et $2 < pH < 4$ pour colorant/ CA.2).

Ceci pourrait s'expliquer par une attraction entre la surface du support et les molécules du colorant. Cette interaction diminue lorsque le pH augmente et devient supérieur à pH_{pzc} . Ceci pourrait être dû à la force de répulsion électrostatique entre les molécules du colorant et la surface du support.

Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs par Reffas sur l'adsorption du rouge nylosan par le charbon actif [12]. Cette étude a montré une augmentation dans la capacité de l'adsorption lorsque le $pH < pH_{pzc}$ suivie d'une diminution lorsque le pH est supérieur pH_{pzc} .

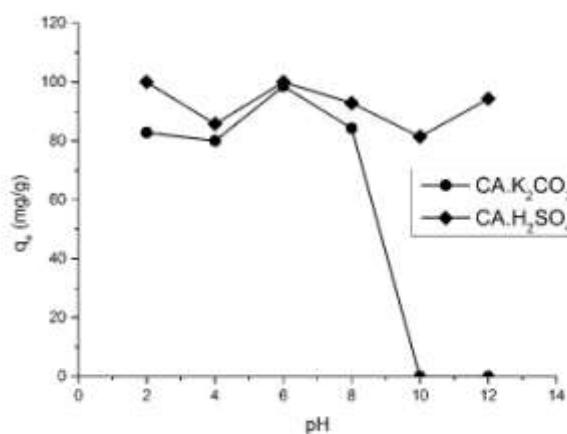


Figure. IV.56. Effet du pH initial sur l'adsorption du vert acide 4G sur le charbon activé.

La figure. IV.56 montre une légère diminution dans la quantité du vert acide 4G adsorbée par le charbon activé par le K_2CO_3 dans l'intervalle de $pH=2$ jusqu'à $pH=4$ (à $pH < pH_{PZC}$) puis une augmentation lorsque le pH augmente et tend vers pH_{PZC} . Ceci pourrait être dû aux forces d'attractions adsorbant (+)/adsorbat (-). Cette quantité diminue lorsque $pH > pH_{PZC}$ à cause de la répulsion adsorbant (devenu chargé négativement)/ adsorbat (-).

L'effet du pH initial sur l'adsorption du vert acide 4G sur le charbon activé par le H_2SO_4 révèle une diminution dans la capacité d'adsorption du colorant à $pH < pH_{PZC}$ qui pourrait être due au fait que les ions H^+ se fixent sur les molécules du colorants. La capacité de fixation augmente par la suite (à $pH > pH_{PZC}$) puis diminue à cause des forces de répulsion adsorbant (-)/adsorbat (-).

IV.3.2. Effet de la concentration initiale des colorants

L'étude de l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'équilibre d'adsorption des différents colorants sur la sciure de bois et le charbon actif a été effectuée du fait de l'influence importante de ce paramètre.

Les valeurs des concentrations varient entre 10ppm et 120ppm et les résultats obtenus à partir de cette étude sont rassemblés dans les figures. IV.57-IV.68.

a- Sciure de bois

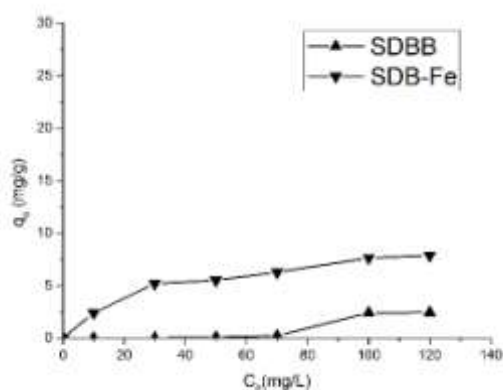


Figure. IV.57. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du tubantin brun sur la sciure de bois.

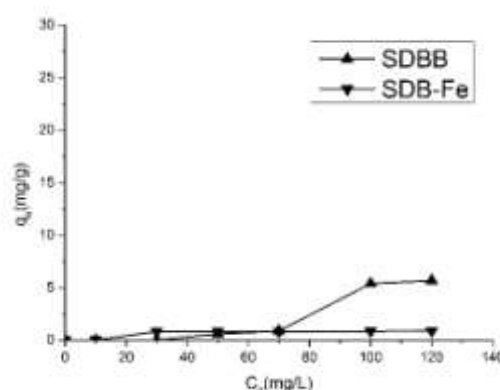


Figure. IV.58. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du rouge bemacon sur la sciure de bois.

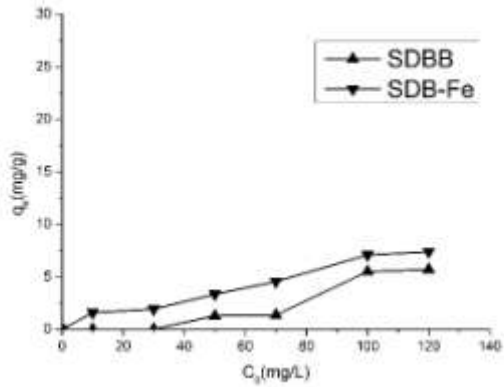


Figure. IV.59. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du noir bezaktiv sur la sciure de bois.

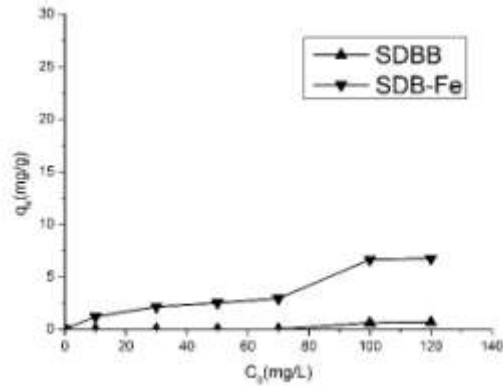


Figure. IV.60. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur la sciure de bois.

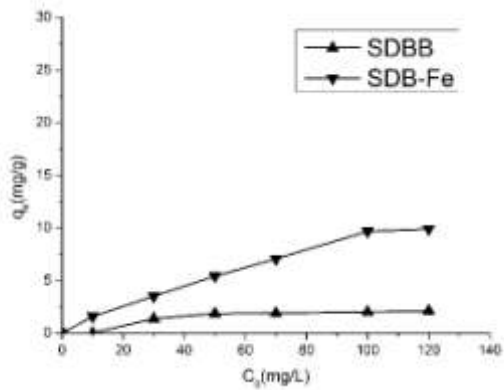


Figure. IV.61. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du violet réatif sur la sciure de bois.

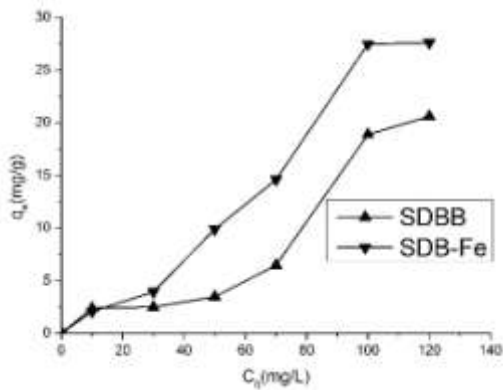


Figure. IV.62. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du vert acide 4G sur la sciure de bois.

a- Charbon actif

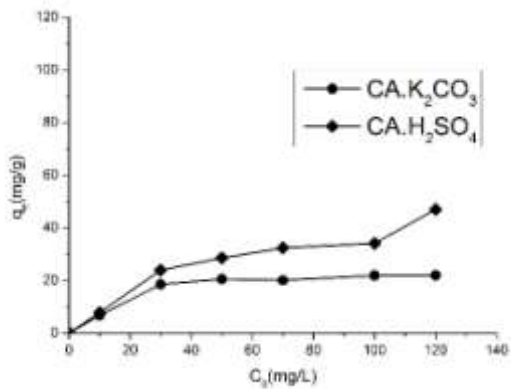


Figure. IV.63. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du tubantin brun sur le charbon actif

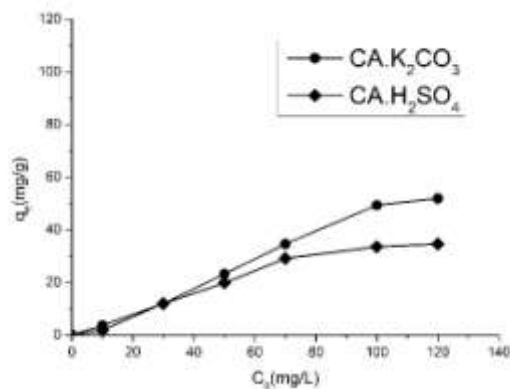


Figure. IV.64. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du rouge bemacon sur le charbon actif

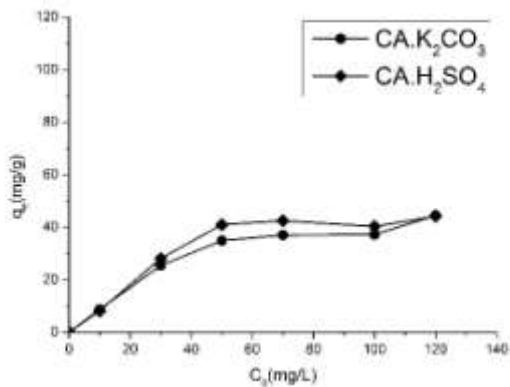


Figure. IV.65. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du noir bezaktiv sur le charbon actif

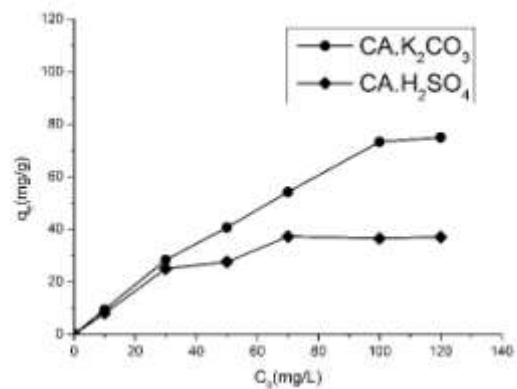


Figure. IV.66. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur le charbon actif

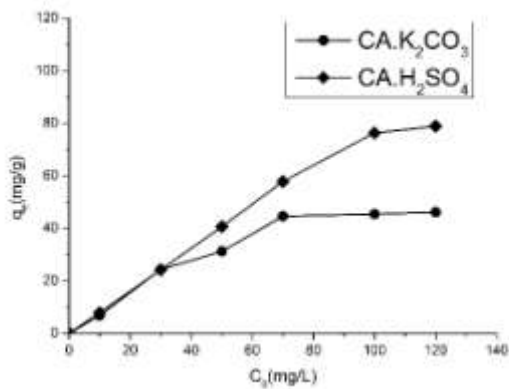


Figure. IV.67. Effet de la concentration sur l'adsorption du violet réactif sur le charbon actif

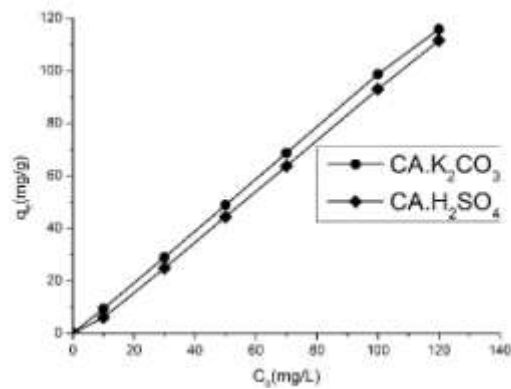


Figure. IV.68. Effet de la concentration sur l'adsorption du vert acide 4G sur le charbon actif

Les courbes obtenues à partir des figures. IV.57-IV.68 montrent que l'adsorption des différents colorants sur les différents supports est influencée par la concentration initiale des solutions. La capacité de rétention des colorants subit une augmentation rapide aux faibles concentrations qui continue à augmenter avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

IV.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorptions

A partir des résultats obtenus sur l'effet de la concentration initiale sur la quantité des colorants adsorbée par les différents supports, une modélisation des résultats par des modèles mathématiques a été effectuée afin de décrire les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé en utilisant les isothermes d'adsorption [13].

Les équilibres d'adsorption sont souvent décrits par des équations d'isothermes d'adsorption de Freundlich, Langmuir et Temkin caractérisés par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surfaces et l'affinité des supports solides pour les espèces à adsorber [14].

Les modèles d'isothermes de Freundlich, Langmuir et de Temkin ont été utilisés en portant graphiquement :

- $\text{Ln} q_e = f(\text{Ln } C_e)$ pour Freundlich afin de déterminer n et K ;
- $C_e/q_e = f(C_e)$ pour Langmuir afin de déterminer q_m et b ;
- $Q_e = f(\text{Ln } C_e)$ pour Temkin afin de déterminer B et K_0 .

Les représentations de ces modèles sont rassemblées dans les figures. IV.69 –IV.104 et les résultats des différents paramètres obtenus sont récapitulés dans le tableau. IV.18.

a- Sciure de bois

❖ *Modèle de Freundlich*

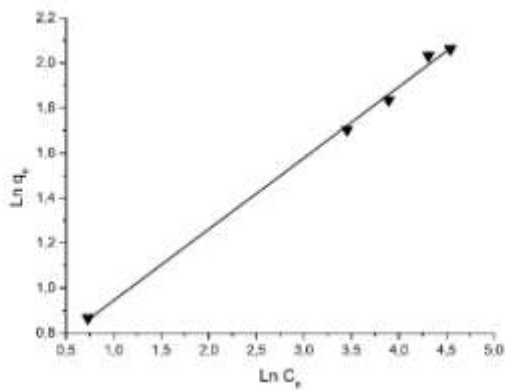


Figure. IV.69. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois traitée avec Fe.

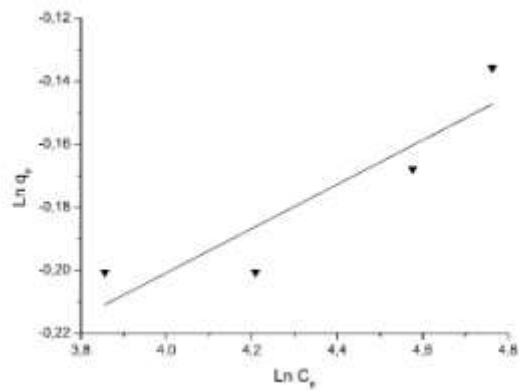


Figure. IV.70. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge bemacron par la sciure de bois traitée avec Fe.

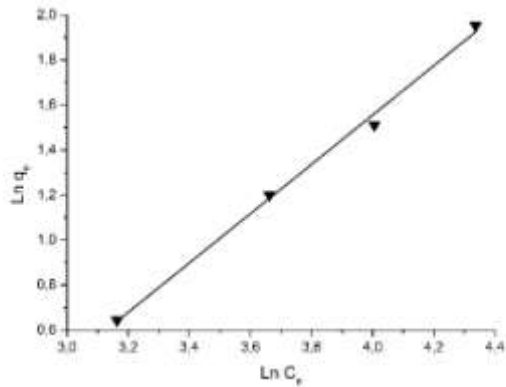


Figure. IV.71. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois traitée avec Fe.

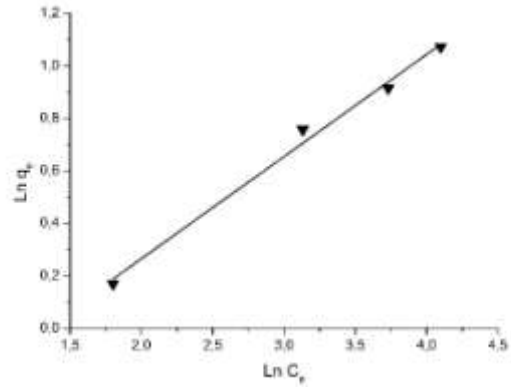


Figure. IV.72. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois traitée avec Fe.

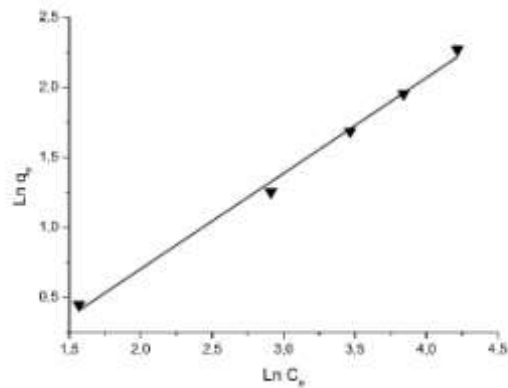


Figure. IV.73. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par la sciure de bois traitée avec Fe.

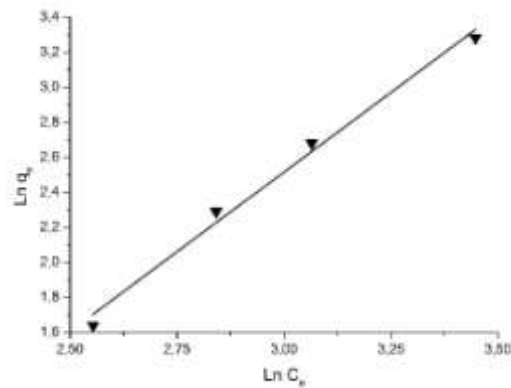


Figure. IV.74. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois traitée avec Fe.

❖ *Modèle de Langmuir*

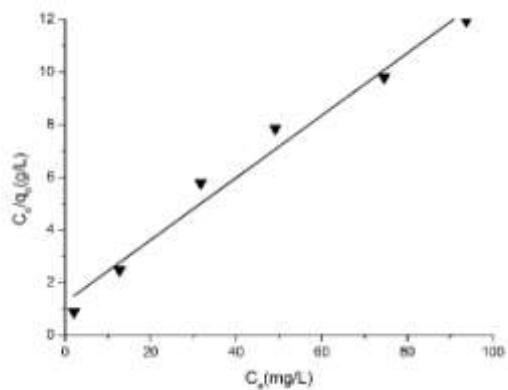


Figure. IV.75. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois traitée avec Fe.

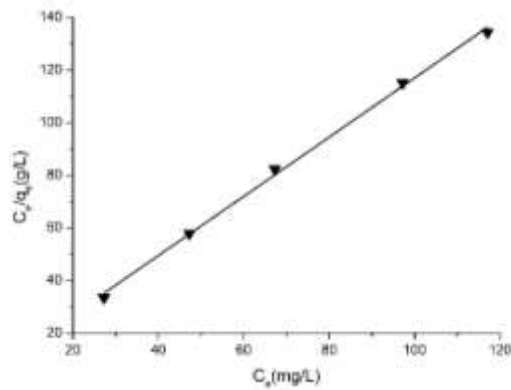


Figure. IV.76. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge bemacron par la sciure de bois traitée avec Fe.

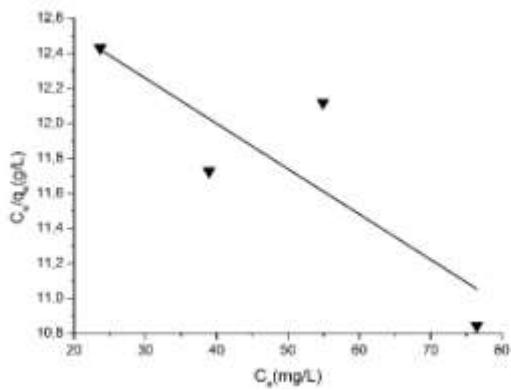


Figure. IV.77. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois traitée avec Fe.

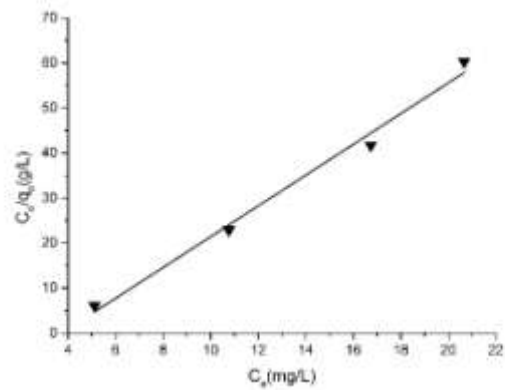


Figure. IV.78. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois traitée avec Fe.

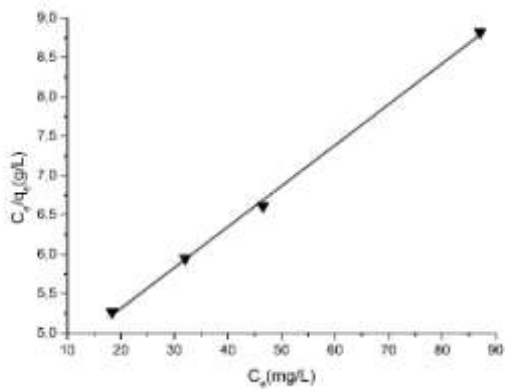


Figure. IV.79. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par la sciure de bois traitée avec Fe.

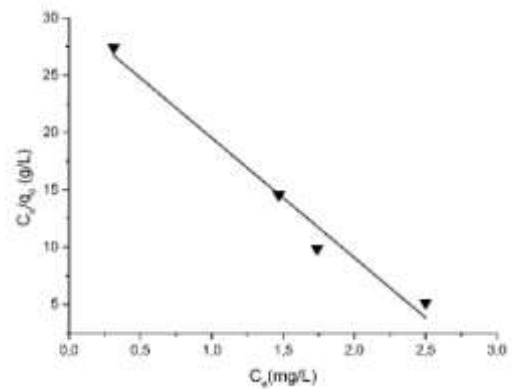


Figure. IV.80. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois traitée avec Fe.

❖ *Modèle de Temkin*

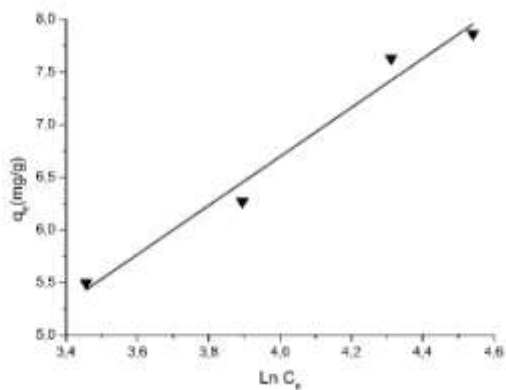


Figure. IV.81. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois traitée avec Fe.

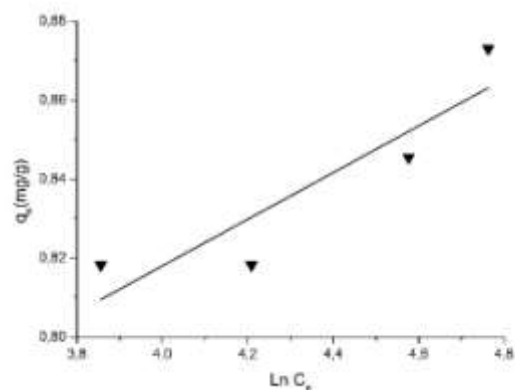


Figure. IV.82. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge bemacon par la sciure de bois traitée avec Fe.

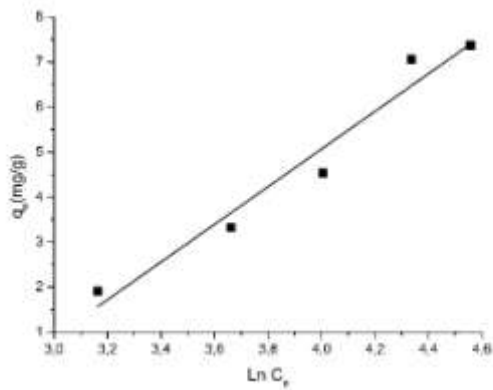


Figure. IV.83. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bezakiv par la sciure de bois traitée avec Fe.

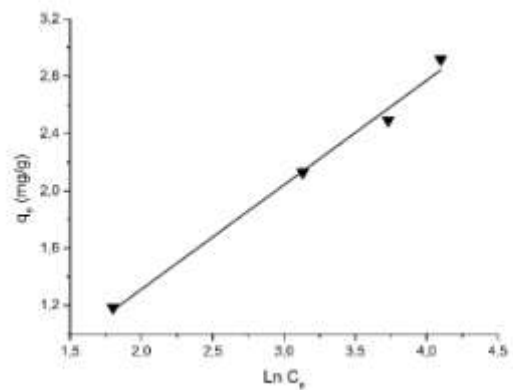


Figure. IV.84. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois traitée avec Fe.

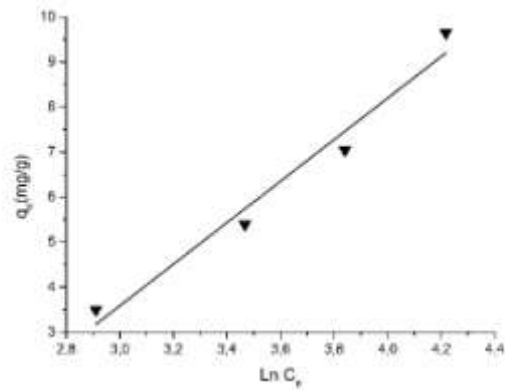


Figure. IV.85. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par la sciure de bois traitée avec Fe.

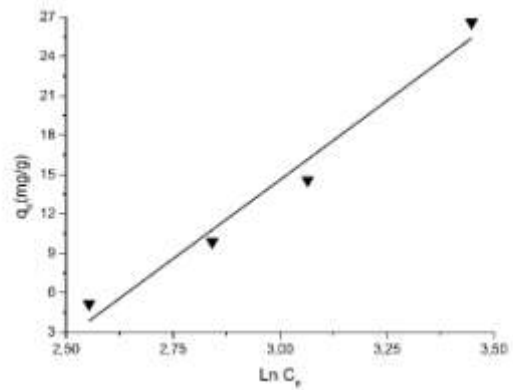


Figure. IV.86. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois traitée avec Fe.

b- Charbon actif

❖ *Modèle de Freundlich*

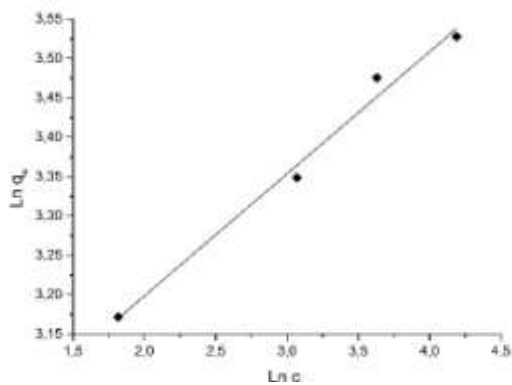


Figure. IV.87. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du tubantin brun par le charbon activé par H₂SO₄.

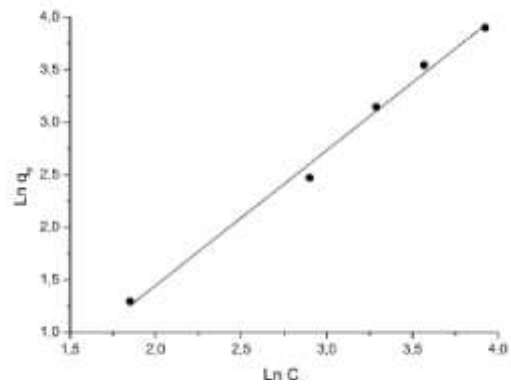


Figure. IV.88. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge bemacon le charbon activé par K₂CO₃.

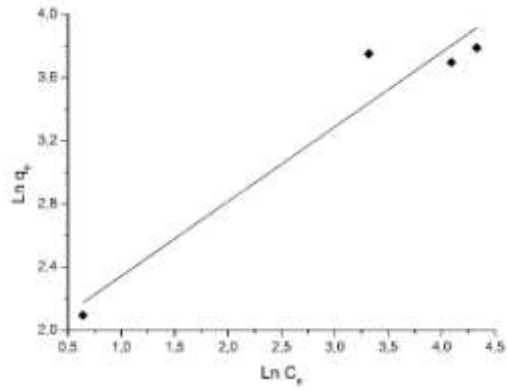


Figure. IV.89. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir beaktiv par le charbon activé par H_2SO_4 .

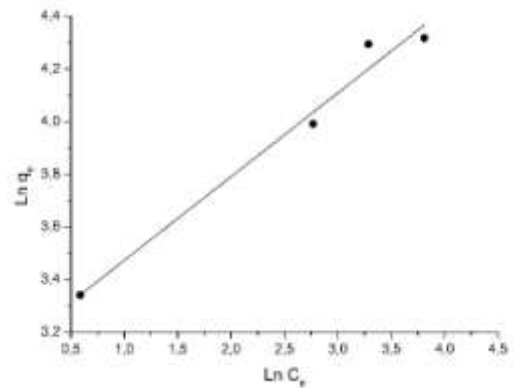


Figure. IV.90. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon activé par K_2CO_3 .

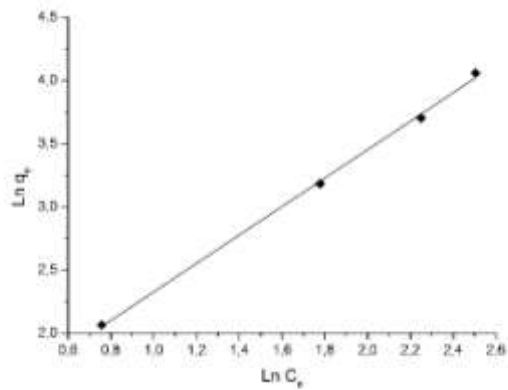


Figure. IV.91. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par le charbon activé par H_2SO_4 .

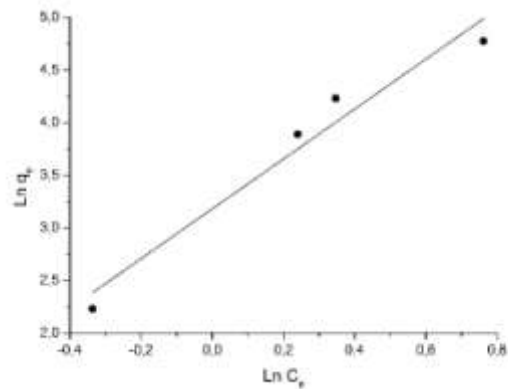


Figure. IV.92. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par le charbon activé par K_2CO_3 .

❖ *Modèle de Langmuir*

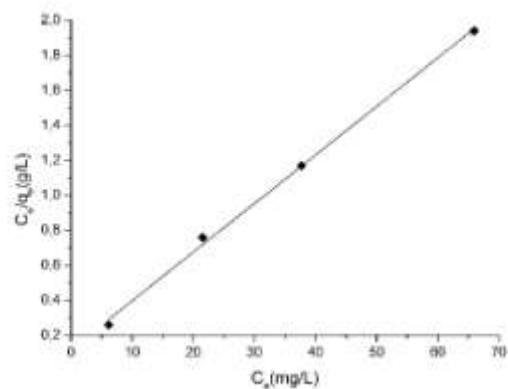


Figure. IV.93. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par le charbon activé par H_2SO_4 .

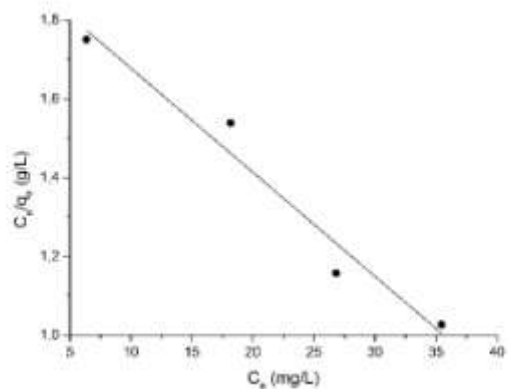


Figure. IV.94. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par le charbon activé par K_2CO_3 .

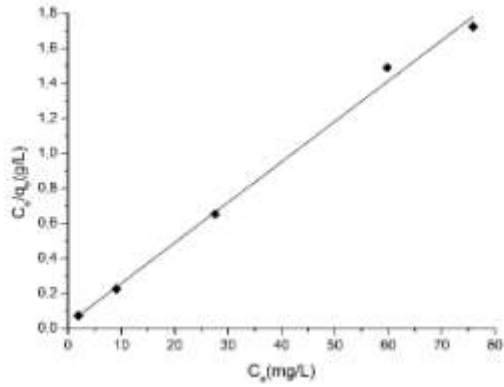


Figure. IV.95. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bezactiv par le charbon activé par H_2SO_4 .

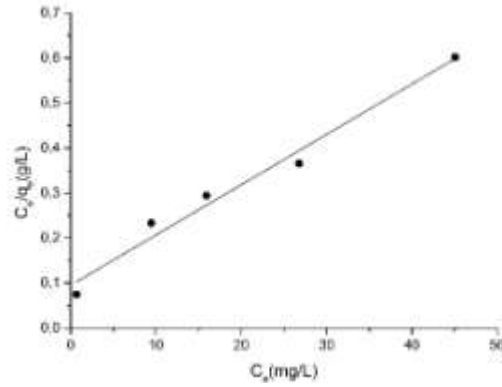


Figure. IV.96. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinone par le charbon activé par K_2CO_3 .

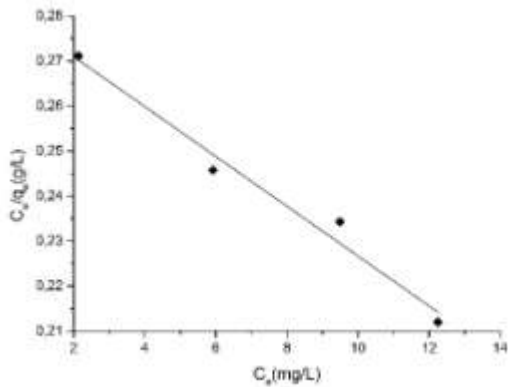


Figure. IV.97. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif par le charbon activé par H_2SO_4 .

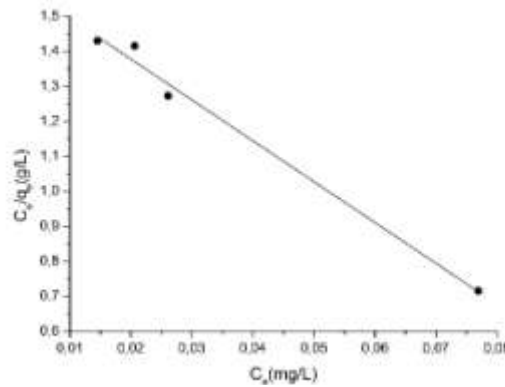


Figure. IV.98. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par le charbon activé par K_2CO_3 .

❖ *Modèle de Temkin*

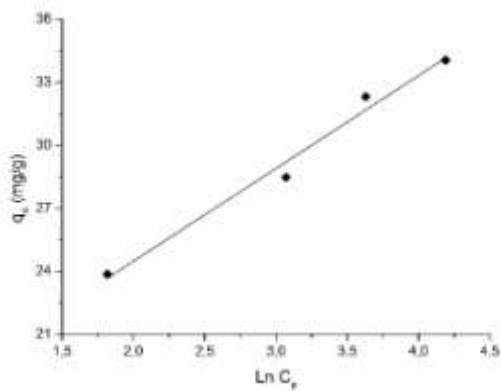


Figure. IV.99. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du tubantin brun par le charbon activé par H_2SO_4 selon le modèle de Temkin.

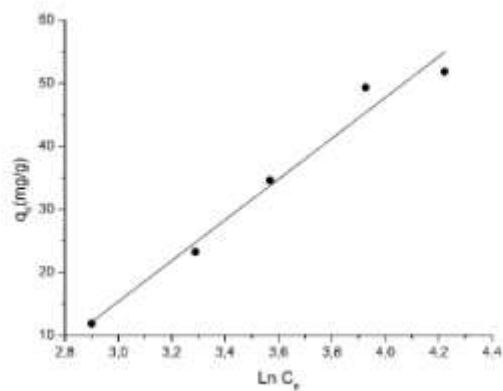


Figure. IV.100. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge bemacron par le charbon activé par K_2CO_3 selon le modèle de Temkin.

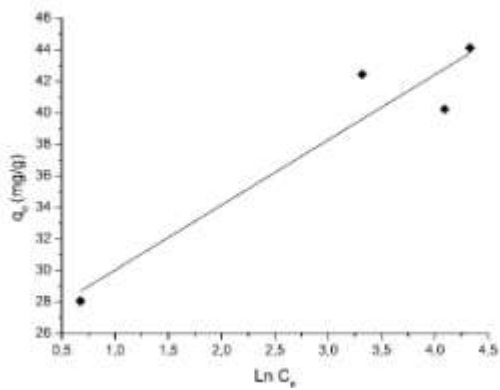


Figure. IV.101. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bezaktiv le charbon activé par H_2SO_4 .

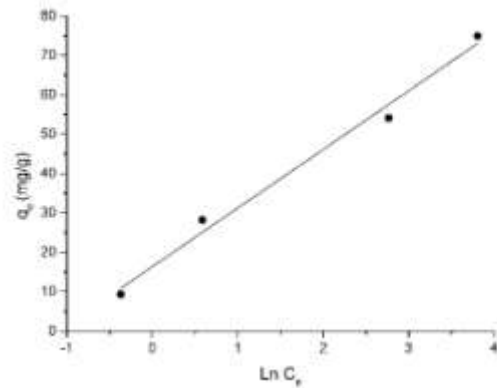


Figure. IV.102. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon activé par K_2CO_3 .

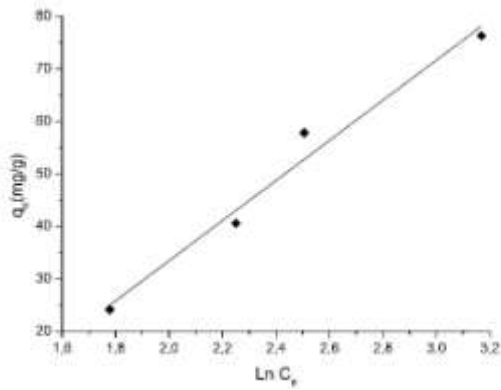


Figure. IV.103. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet réactif le charbon activé par H_2SO_4 .

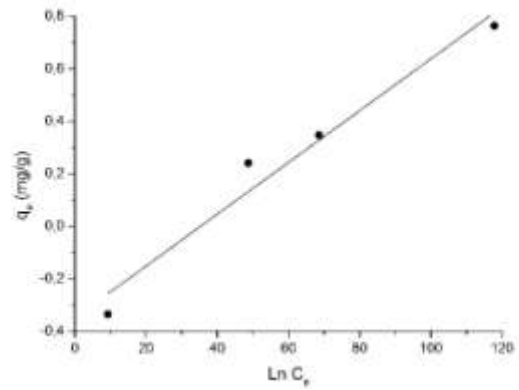


Figure. IV.104. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert acide 4G par le charbon activé par K_2CO_3 .

Tableau. IV.18 : Constantes des isothermes d'adsorption des colorants par la sciure de bois traitée avec Fe et le charbon actif.

Adsorbant	Colorant	Freundlich			Langmuir			Temkin		
		K (L/g)	n	R ²	q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²	B	K ₀ (L/mg)	R ²
Sciure de bois traitée avec le fer	Tubantin brun	1,873	0,317	0,99	8,449	0,096	0,97	2,325	0,326	0,96
	Rouge bemaçon	0,618	0,070	0,74	0,889	0,261	0,99	0,059	18,643	0,73
	Noir bezaktiv	0,059	1,096	0,99	-38,625	-0,002	0,72	4,184	0,061	0,95
	Orange anthraquinonique	0,598	0,389	0,98	0,292	-0,267	0,99	0,729	0,817	0,98
	Violet réactif	0,514	0,683	0,99	19,294	0,012	0,99	4,613	0,108	0,96
	Vert acide 4G	0,053	1,819	0,98	-0,096	0,349	0,96	24,087	0,091	0,96
CA.H ₂ SO ₄	Tubantin brun	17,960	0,155	0,98	36,023	0,235	0,99	4,422	34,174	0,97
CA.K ₂ CO ₃	Rouge bemaçon	0,323	1,287	0,99	-37,820	-0,014	0,94	32,389	0,079	0,96
CA.H ₂ SO ₄	Noir bezaktiv	6,480	0,472	0,90	43,250	0,963	0,99	4,134	520,730	0,86
CA.K ₂ CO ₃	Orange anthraquinonique	23,418	0,318	0,96	84,746	0,124	0,97	14,888	2,996	0,98
CA.H ₂ SO ₄	Violet réactif	3,311	1,126	0,99	-180,505	0,020	0,96	38,220	0,320	0,96
CA.1	Vert acide 4G	24,005	2,369	0,94	-0,086	-7,249	0,98	0,001	0,010	0,95

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est une équation expérimentale décrivant des systèmes hétérogènes [15].

Les valeurs des coefficients de corrélation du modèle de Freundlich varient entre 0,74 et 0,99. Les valeurs de l'intensité de l'adsorption n obtenus indiquent un caractère favorable de l'adsorption des différents colorants sur les adsorbants étudiés [16].

- **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu dans des sites spécifiques homogènes dans l'adsorbant.

La linéarisation de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des différents colorants sur les deux supports est satisfaisante avec un bon coefficient de corrélation ($0,96 \leq R^2 \leq 0,99$) sauf pour l'adsorption du noir bezaktiv sur la sciure de bois traitée avec le fer ($R^2 = 0,72$) et l'adsorption du rouge bemacron sur le charbon activé avec K_2CO_3 ($R^2 = 0,94$).

Les valeurs de la capacité maximale d'adsorption q_m pour l'adsorption du tubantin brun et du rouge bemacron sur la sciure de bois traitée avec Fe et de l'adsorption du tubantin brun, noir bezaktiv et de l'orange anthraquinonique sur le charbon activé sont très proches des valeurs expérimentales, ce qui permet de conclure que pour l'adsorption dans le domaine de concentration choisis, il y'a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir. Ces valeurs sont confirmées par les constantes de Langmuir b et q_m ainsi que le coefficient de corrélation R^2 mentionnées dans le tableau. IV. 18, ce qui signifie que les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle de Langmuir.

Le facteur de séparation adimensionnel R_L établi par Hall et Coll peut aussi définir la variabilité d'une adsorption [17].

$$R_L = \frac{1}{1+b.c_0} \quad (3)$$

Avec :

R_L : facteur de séparation adimensionnel ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

B : Constante reliée à l'énergie de l'adsorption du modèle de Langmuir ;

Si $R_L > 1$ La nature du processus d'adsorption est défavorable ;

Si $R_L = 1$ La nature du processus d'adsorption est linéaire ;

Si $0 < R_L < 1$ La nature du processus d'adsorption est favorable ;

Si $R_L = 0$ La nature du processus d'adsorption est irréversible.

Le tableau IV.19 regroupe les différentes valeurs du facteur de séparation adimensionnel suivant le modèle de Langmuir.

Tableau. IV.19 : Paramètres de Langmuir de l'adsorption des colorants par la sciure de bois traitée avec Fe et le charbon actif.

Adsorbant	Colorant	q_m (mg/g)	B (L/mg)	R_L
Sciure de bois traitée avec le fer	TB	8,449	0,096	0,094
	BR	0,889	0,261	0,037
	NB	-38,625	-0,002	1,250
	OA	0,292	-0,267	-0,0389
	VR	19,294	0,012	0,455
	VA 4G	-0,096	0,349	0,028
CA.H ₂ SO ₄	TB	36,023	0,235	0,041
CA.K ₂ CO ₃	RB	-37,820	-0,014	-0,250
CA. H ₂ SO ₄	NB	43,250	0,963	0,010
CA.K ₂ CO ₃	OA	84,746	0,124	0,075
CA. H ₂ SO ₄	VR	-180,505	0,020	0,333
CA.K ₂ CO ₃	VA 4G	-0,086	-7,249	-0,001

Les valeurs du facteur de séparation pour l'adsorption du tubantin brun, rouge bemaçon, violet réactif et vert acide 4G sur la sciure de bois ainsi que l'adsorption du tubantin brun, noir bezactif, orange anthraquinonique et le violet réactif sur le charbon actif est $0 < R_L < 1$, ce qui signifie que l'adsorption est très favorable contrairement à l'adsorption du noir beaktiv sur la sciure de bois qui est défavorable puisque $R_L > 1$.

Comparés au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich offre une meilleure description des isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Tubantin brun, du noir bezactiv et du vert acide 4G sur la sciure de bois traitée avec le fer ainsi que de l'adsorption du rouge bemacon et du violet réactif sur le charbon actif contrairement à l'adsorption du rouge bemacon, de l'orange anthraquinonique et du violet réactif sur la sciure de bois ainsi que de l'adsorption du tubantin brun, du noir bezactiv, de l'orange anthraquinonique et du vert acide 4G qui obéissent plus au modèle de Langmuir qu'à celui de Freundlich.

Des résultats similaires ont été rapportés par des travaux ultérieurs de Djab pour l'adsorption des colorants (rouge telon, bleu telon et orange telon) sur la bentonite [18].

- **Modèle de Temkin**

Le modèle de Temkin a été appliqué sur les résultats expérimentaux de l'isotherme de sorption des différents colorants par la sciure de bois traitée avec le fer ainsi que par le charbon actif.

Les résultats des valeurs de la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ découlant de la linéarisation du modèle de Temkin sont rassemblés dans le tableau. IV.20.

Tableau. IV.20 : Paramètres de Temkin de l'adsorption des colorants par la sciure de bois traitée avec Fe et le charbon actif.

Adsorbant	Colorant	B	ΔQ (KJ/mol)	R^2
Sciure	TB	2,325	1,048	0,96
De	RB	0,059	41,309	0,73
bois	NB	4,184	0,583	0,95
traitée	OA	0,729	3,341	0,98
avec	VR	4,613	0,528	0,96
Fe	VA 4G	24,087	0,101	0,96
CA.H₂SO₄	TB	4,422	0,551	0,97
CA.K₂CO₃	RB	32,389	0,075	0,96
CA. H₂SO₄	NB	4,134	0,590	0,86
CA.K₂CO₃	OA	14,888	0,164	0,98
CA. H₂SO₄	VR	38,220	0,064	0,96
CA.K₂CO₃	VA 4G	0,001	247,186	0,95

D'après le tableau.IV.20, les valeurs de ΔQ sont tous positives, ce qui signifie que l'adsorption des différents colorants sur les différents supports est endothermique selon le modèle de Temkin.

IV.3.4.Effet de la vitesse d'agitation

L'adsorption est un processus basé sur un transfert entre une phase liquide et une phase solide. Ainsi, la vitesse d'agitation pourrait avoir un effet considérable sur l'adsorption. C'est pour cette raison que l'effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption des colorants sur les différents adsorbants a été étudié.

Pour se faire, une vitesse d'agitation nulle (0tr/min), une vitesse d'agitation moyenne (400tr/min) et une vitesse d'agitation forte (900tr/min) ont été choisies.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures. IV.105-IV. 116 et listés dans le tableau. IV.21.

a- Sciure de bois

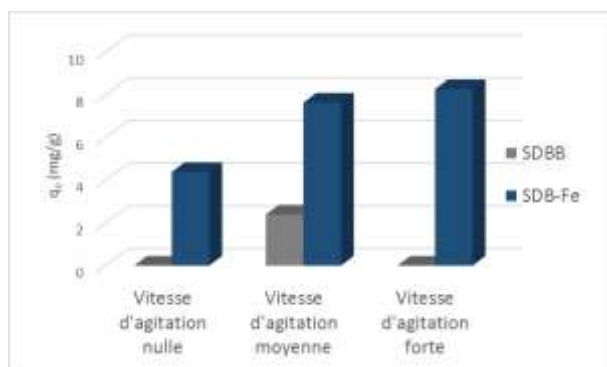


Figure. IV.105. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du tubantin brun sur la sciure de bois.

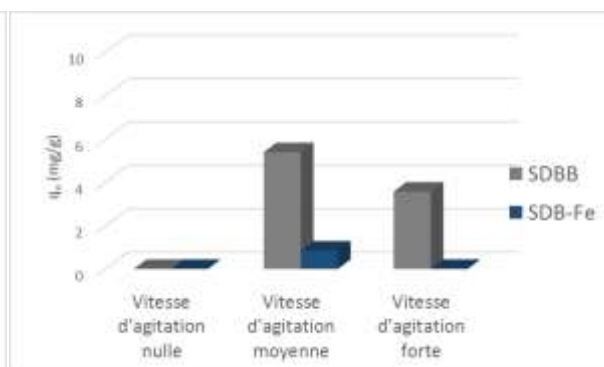


Figure. IV.106. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du rouge bemacon sur la sciure de bois.

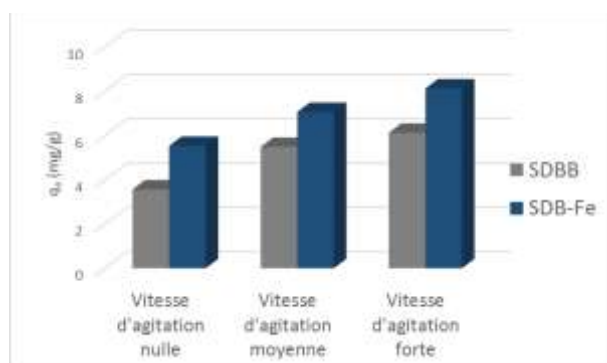


Figure. IV.107. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du noir bezaktiv sur la sciure de bois.

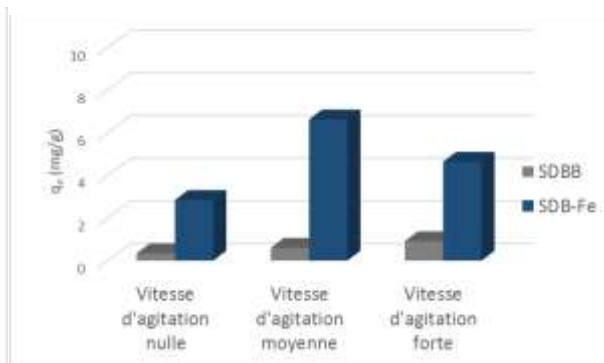


Figure. IV.108. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur la sciure de bois.

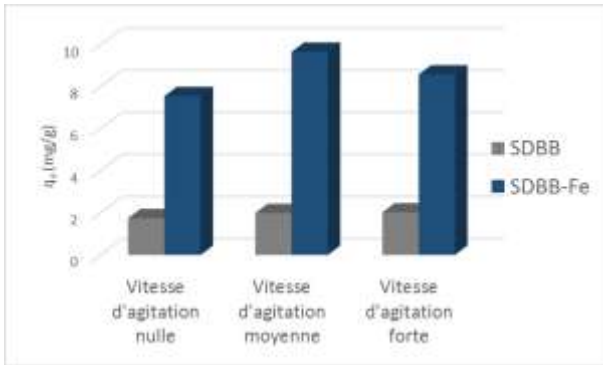


Figure. IV.109. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du violet réactif sur la sciure de bois.

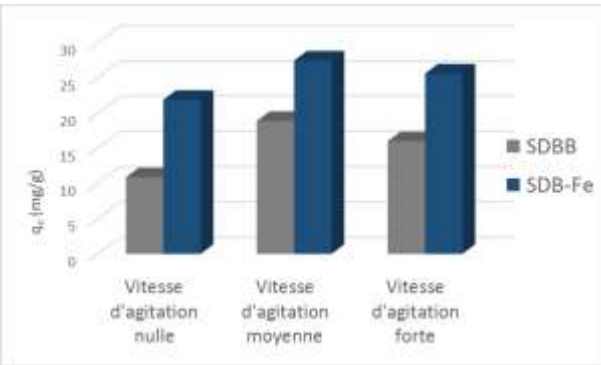


Figure. IV.110. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du vert acide 4G sur la sciure de bois.

b- Charbon actif

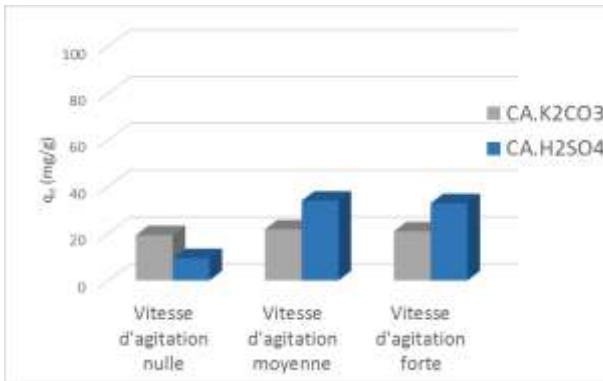


Figure. IV.111. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du tubantin brun sur le charbon actif.

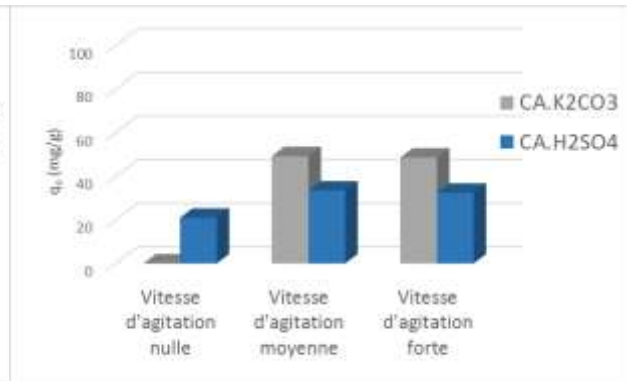


Figure. IV.112 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du rouge bemacon sur le charbon actif.

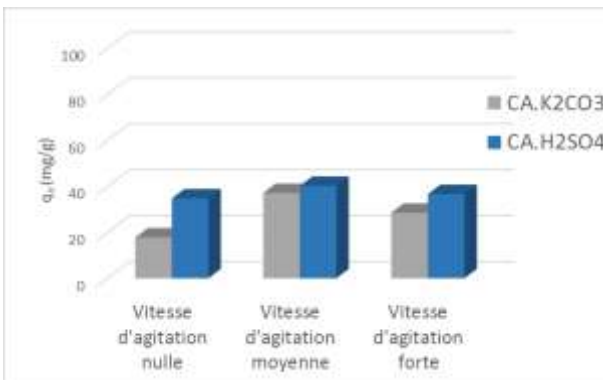


Figure. IV.113. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du noir bezaktiv sur le charbon actif.

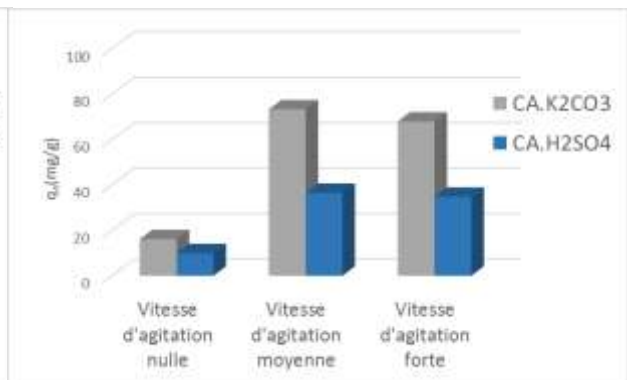


Figure. IV.114. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique sur le charbon actif.

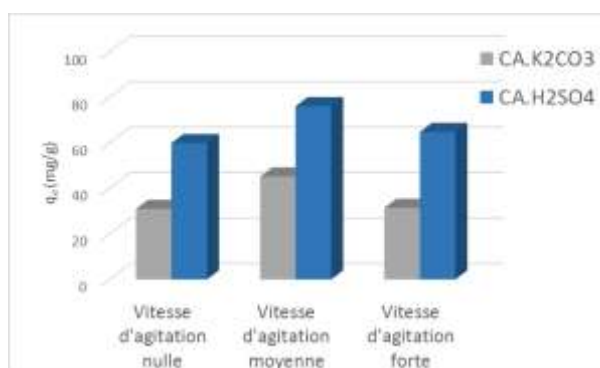


Figure. IV.115. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du violet réactif sur le charbon actif.

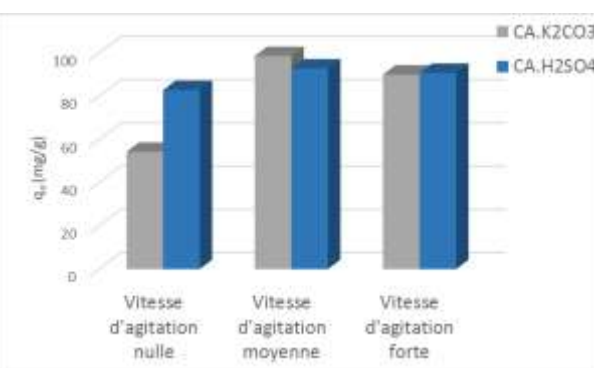


Figure. IV.116. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du vert acide 4G sur le charbon actif.

Tableau. IV.21 : Quantité des colorants fixée à l'équilibre par la sciure de bois et le charbon actif en fonction de l'effet de la vitesse d'agitation.

Quantité fixée à l'équilibre q_e (mg/g)						
Vitesse D'agitation	Nulle		Moyenne		Forte	
	SDB brute	Fe	SDB brute	Fe	SDB brute	Fe
TB	0,00	4,39	2,39	7,63	8,26	0,00
RB	0,00	0,00	5,37	0,85	3,56	0,00
NB	3,56	5,52	5,48	7,06	6,12	8,12
OA	0,34	2,84	0,60	6,62	0,91	4,64
VR	1,74	7,54	1,99	9,64	2,02	8,57
VA 4G	10,86	21,86	18,86	27,43	15,99	25,59
CA	K ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄	K ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄	K ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄
TB	19,35	9,54	21,81	34,04	20,90	33,00
RB	0,00	21,00	49,27	33,45	48,65	32,45
NB	17,76	34,72	37,10	40,21	28,48	36,62
OA	16,12	9,93	73,21	36,44	67,86	34,78
VR	31,02	60,00	45,31	76,22	31,53	64,90
VA 4G	54,29	82,86	98,57	92,85	90,00	90,77

Les résultats obtenus à partir de l'étude de l'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des colorants sur la sciure de bois et le charbon actif montrent que la capacité maximale de rétention se fait à vitesse d'agitation moyenne. En effet, une vitesse d'agitation moyenne assure une bonne diffusion des différents colorants vers les adsorbants utilisés.

Une diminution de la capacité d'adsorption des colorants s'est produite dans le cas de la vitesse d'agitation nulle et forte. En effet, une vitesse d'agitation nulle empêche l'homogénéisation du mélange et une vitesse d'agitation très élevée diminue le contact entre le colorant et le support.

Des résultats similaires ont été trouvés dans les travaux de Bouazza [19] qui a étudié l'adsorption des colorants (jaune rubinol, jaune eriyonil et du rouge ispersol) sur la bentonite. Ces études ont montré que la plus grande capacité d'adsorption est obtenue avec une vitesse d'agitation moyenne et que dans le cas de la vitesse d'agitation forte il y'a une diminution de la capacité d'adsorption et une diminution significative dans le cas de l'absence de vitesse d'agitation.

IV.3.5. Effet de la température

Aucune loi universelle n'a été trouvée sur l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption bien que celle-ci a été soigneusement étudiée. En effet, une augmentation de température peut entraîner soit une augmentation de la quantité adsorbée soit une diminution de celle-ci.

Afin d'évaluer l'effet de la température sur l'efficacité de l'adsorption des différents colorants sur les différents supports, une série d'expériences a été menée en mettant en contact 100mL des différentes solutions colorées de concentration 100ppm à différentes températures (10, 20, 30, 40, 50°C) avec 0,33g de sciure de bois ou 0,1g de charbon actif sous agitation moyenne.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les figures. IV.117-IV.128.

a- Sciure de bois

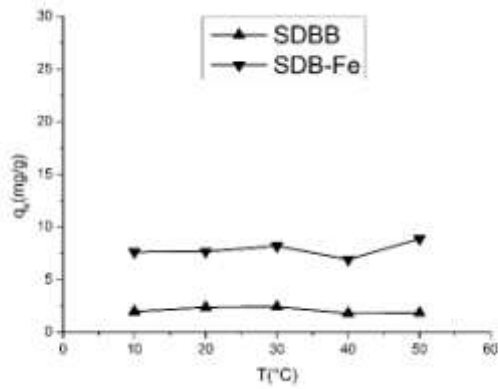


Figure. IV.117. Effet de la température sur l'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois.

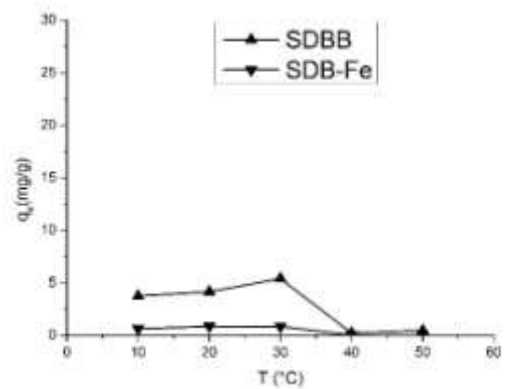


Figure. IV.118. Effet de la température sur l'adsorption du rouge bemacron par la sciure de bois.

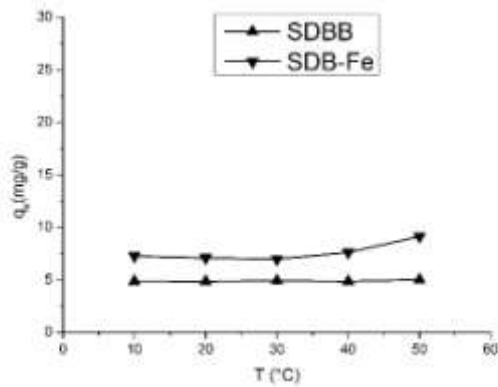


Figure. IV.119. Effet de la température sur l'adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois.

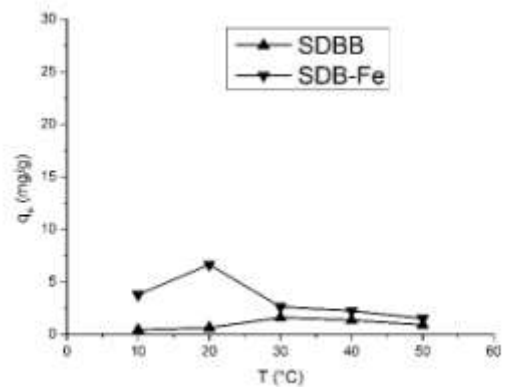


Figure. IV.120 Effet de la température sur l'adsorption de l'orange anthraquinone par la sciure de bois.

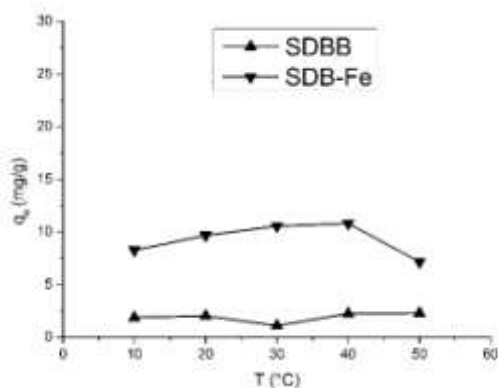


Figure. IV.121. Effet de la température sur l'adsorption du violet réactif par la sciure de bois.

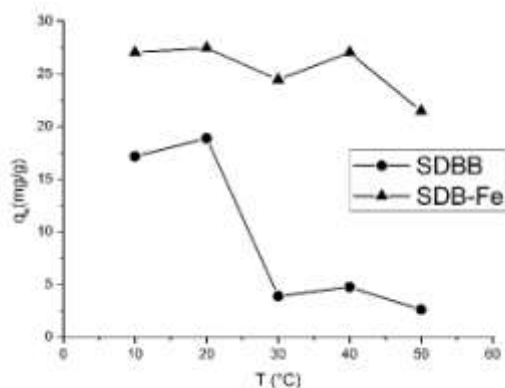


Figure. IV.122. Effet de la température sur l'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois.

b- Charbon actif

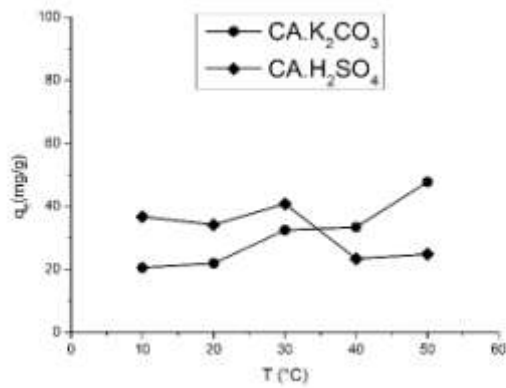


Figure. IV.123. Effet de la température sur l'adsorption du tubantin brun par le charbon actif.

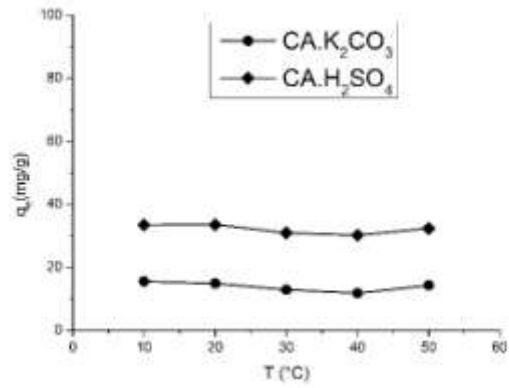


Figure. IV.124. Effet de la température sur l'adsorption du rouge beacron par le charbon actif.

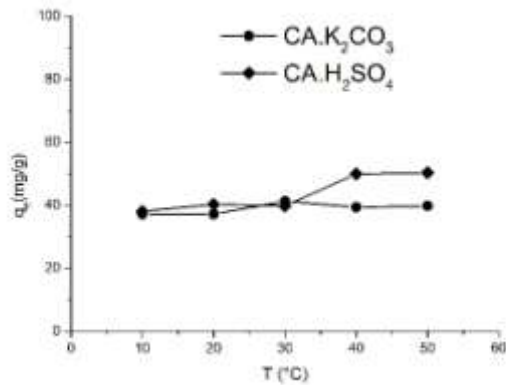


Figure. IV.125. Effet de la température sur l'adsorption du noir bezaktiv par le charbon actif.

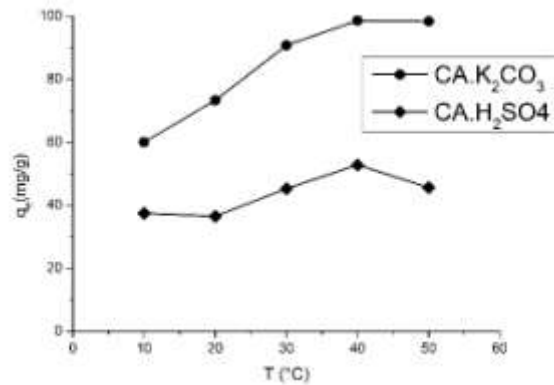


Figure. IV.126. Effet de la température sur l'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon actif.

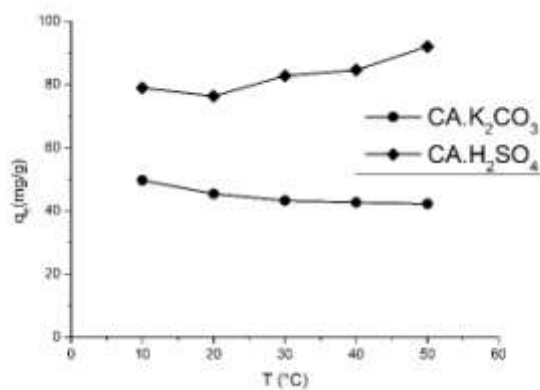


Figure. IV.127. Effet de la température sur l'adsorption du violet réactif par le charbon actif.

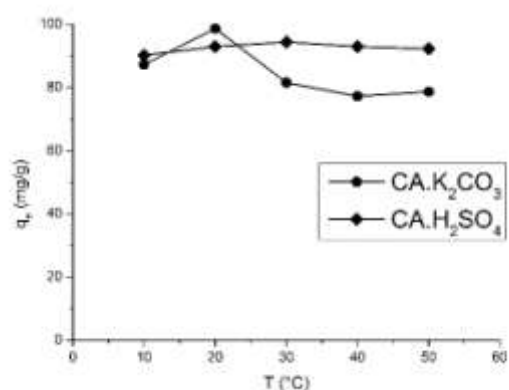


Figure. IV.128. Effet de la température sur l'adsorption du vert acide 4G par le charbon actif.

La température des solutions est un paramètre important qui influe sur la capacité d'adsorption. En effet, lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la température et lorsque celle-ci est la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température.

Les courbes obtenues à partir de l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption des différents colorants sur les différents adsorbants montrent que la température n'a aucune influence sur l'adsorption du tubantin brun, du noir bezaktiv et du violet réactif sur la sciure de bois brute et du rouge bemacron sur la sciure de bois traitée avec Fe ainsi que sur l'adsorption du rouge bemacron, du noir bezaktiv et du vert acide 4G sur le charbon activé avec K_2CO_3 .

Les courbes montrent aussi que l'adsorption des autres colorants textiles sur les supports étudiés est affectée par l'effet de la température qui entraîne soit une augmentation de la capacité adsorbée soit une diminution de celle-ci avec l'augmentation de la température des solutions.

IV.3.6. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques telle que l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° ont été obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine respectivement à partir des droites obtenues en portant graphiquement $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en Kelvin.

Les droites obtenues sont représentées dans les figures. IV.129-IV.140 et les résultats obtenus à partir des droites sont regroupés dans le tableau. IV.22.

a- Sciure de bois

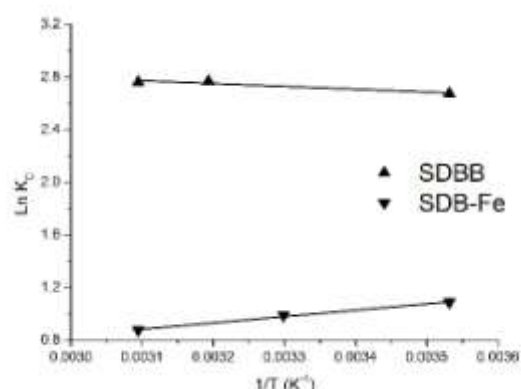


Figure. IV.129. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption du tubantin brun par la sciure de bois.

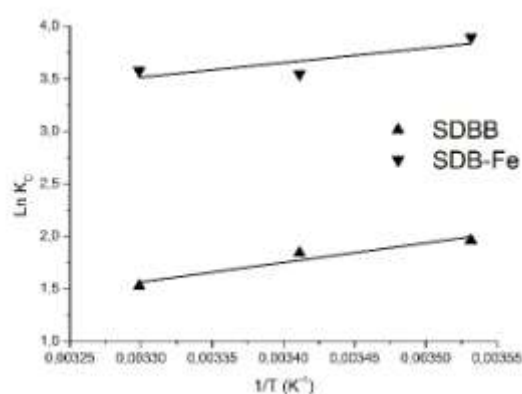


Figure. IV.130. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption du rouge bemacron par la sciure de bois.

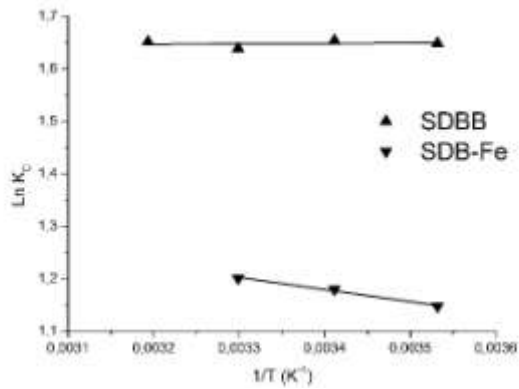


Figure. IV.131. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption du noir bezaktiv par la sciure de bois.

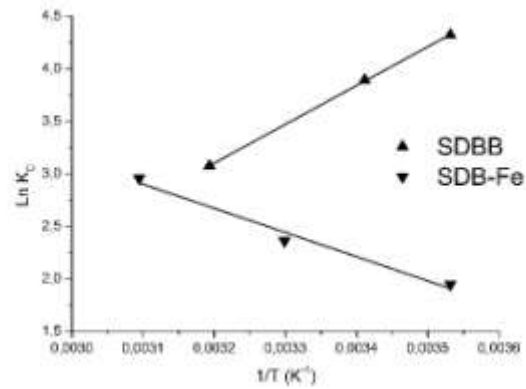


Figure. IV.132. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption de l'orange anthraquinonique par la sciure de bois.

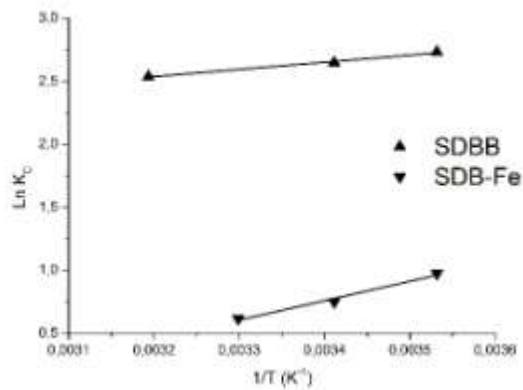


Figure. IV.133. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption du violet réactif par la sciure de bois.

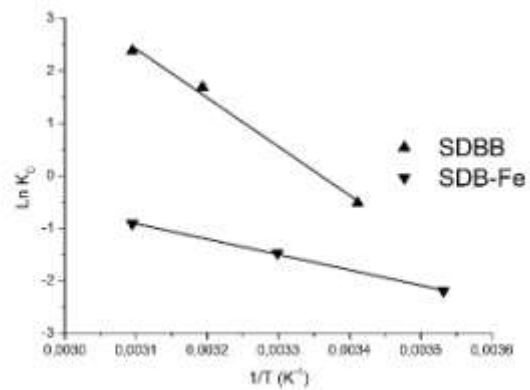


Figure. IV.134. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption du vert acide 4G par la sciure de bois.

b- Charbon actif

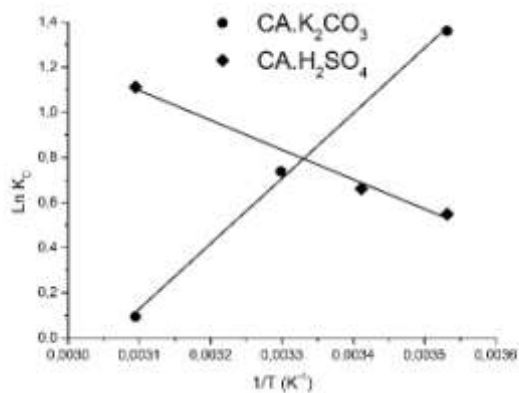


Figure. IV.135. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption du tubantin brun par le charbon actif.

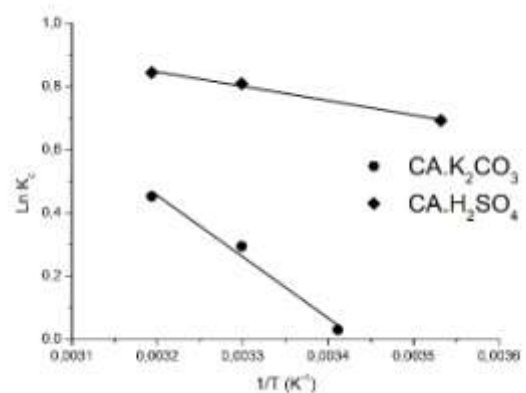


Figure. IV.136. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption du rouge bemacron par le charbon actif.

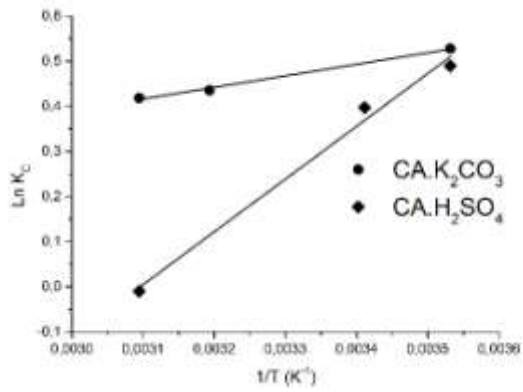


Figure. IV.137. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption du noir bezaktiv par le charbon actif.

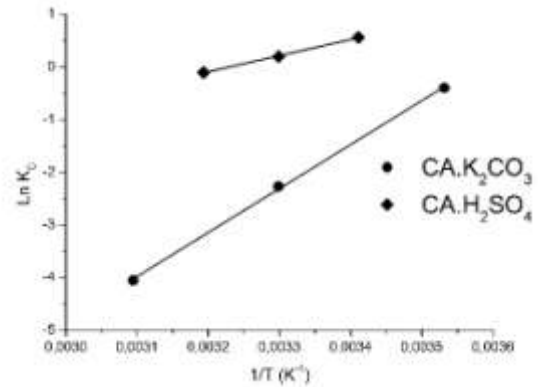


Figure. IV.138. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption de l'orange anthraquinonique par le charbon actif.

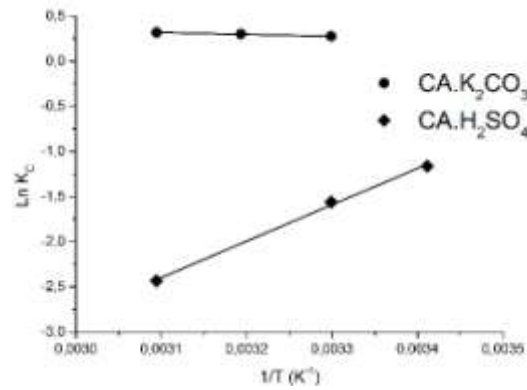


Figure. IV.139. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption du violet réactif par le charbon actif.

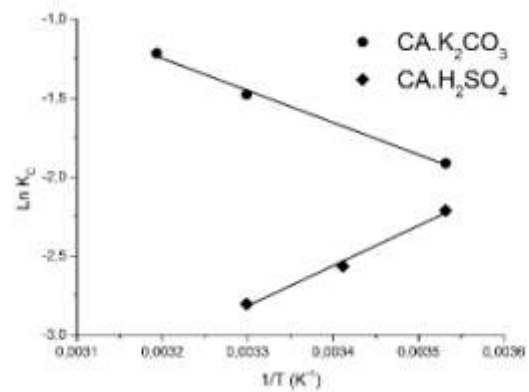


Figure. IV.140. Détermination des enthalpies et entropies de l'adsorption du vert acide 4G par le charbon actif.

Tableau. IV.22 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des différents colorants sur la sciure de bois et le charbon actif.

Colorant	ΔH° (KJ/mol)		ΔS° (J/mol)		R^2	
	SDBB	SDB-Fe	SDBB	SDB-Fe	SDBB	SDB-Fe
TB	1,798	-4,006	28,599	5,099	0,95	0,99
RB	-15,438	-11,485	-37,960	-8,704	0,96	0,96
NB	-0,062	1,913	13,490	16,307	0,99	0,98
OA	-30,694	19,139	-72,454	83,427	0,99	0,96
VR	-4,730	-12,785	5,938	-37,180	0,98	0,97
VA 4G	77,319	24,390	259,730	67,965	0,98	0,99
	CA.K ₂ CO ₃	CA.H ₂ SO ₄	CA.K ₂ CO ₃	CA.H ₂ SO ₄	CA.K ₂ CO ₃	CA.H ₂ SO ₄
TB	-24,036	10,917	-73,444	42,958	0,99	0,98
RB	16,144	3,790	53,681	19,159	0,97	0,98
NB	-2,127	-9,733	-3,132	-30,136	0,99	0,98
OA	-69,469	-25,431	-248,504	-82,179	0,99	0,99
VR	1,702	-33,586	7,911	-124,064	0,98	0,99
VA 4G	16,870	-21,096	43,597	-93,031	0,99	0,98

Les valeurs positives de ΔH suggèrent que le processus d'adsorption des colorants sur les adsorbants est endothermique, ce qui signifie que le système absorbe la chaleur du milieu extérieur contrairement aux valeurs négatives de ΔH qui suggèrent une adsorption exothermique, ce qui signifie que le système dégage de la chaleur dans le milieu extérieur.

La valeur absolue de l'enthalpie pour les couples vert acide 4G/sciure de bois brute et orange anthraquinonique/charbon activée avec K₂CO₃ est supérieur à 40KJ/mol. Ceci indique qu'il y'a une adsorption chimique. Pour les autres couples adsorbant/adsorbat, cette valeur est faible (inférieur à 40KJ/mol) ce qui signifie qu'il s'agit d'une adsorption physique [20].

Les valeurs négatives de l'entropie (ΔS) suggèrent que le processus d'adsorption des colorants sur les différents adsorbants est accompagné par un ordre du milieu, ce qui signifie que les molécules adsorbées à la surface des adsorbants sont organisées par rapport à la situation dans la phase aqueuse. Cependant, les valeurs positives de ΔS suggèrent que l'adsorption des colorants sur les matériaux étudiés est accompagnée par un désordre du milieu, ce qui signifie que les molécules des différents colorants sont adsorbées d'une manière aléatoire sur la surface des supports.

Le tableau. IV.23 représente les valeurs de l'enthalpie libre calculées à partir de l'enthalpie et l'entropie.

Tableau. IV.23 : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des différents colorants par les différents adsorbants à la température 10°C et 50°C.

Colorant	ΔG° (KJ/mol) à 10°C				ΔG° (KJ/mol) à 50°C			
	SDBB	SDB-Fe	CA.K ₂ CO ₃	CA.H ₂ SO ₄	SDBB	SDB-Fe	CA.K ₂ CO ₃	CA.H ₂ SO ₄
TB	-6,30	-2,56	-3,24	-1,25	-7,44	-2,36	-0,30	-2,97
RB	-4,69	-9,02	0,95	-1,63	-3,17	-8,67	-1,20	-2,40
NB	-3,88	-2,70	-1,24	-1,20	-4,42	-3,36	-1,12	0,01
OA	-10,18	-4,48	0,89	-2,16	-7,28	-7,82	10,84	1,13
VR	-6,41	-2,26	-0,54	1,54	-6,65	-0,77	-0,86	6,51
VA 4G	3,78	5,15	4,53	5,25	-6,61	2,43	2,78	8,97

D'après le tableau. IV.23, pour la plupart des couples adsorbant/adsorbat, les valeurs de l'enthalpie libre décroissent lorsque la température augmente (de 10°C à 50°C). Ceci indique que la nature spontanée de l'adsorption est inversement proportionnelle à la température, ce qui signifie que les forces motrices deviennent de moins en moins importantes à cause de la capacité d'adsorption qui devient moindre à des températures élevées contrairement aux couples adsorbant/adsorbat dont les valeurs de ΔG augmentent avec l'augmentation de la température [21].

Des résultats similaires ont été retrouvées dans des recherches antérieurs de :

- Aarfane et Al sur l'adsorption du bleu de méthylène et du rouge 195 sur les écorces de palmier [22]
- Parvin sur l'adsorption du cristal violet et du bleu nil sur le charbon actif issu des déchets agricoles [23]
- Benhafsa et Al sur l'adsorption du colorant victoria bleu basique sur du carton usagé et la sciure de bois [24].

Références

- [1] Si. H, Wang. T, Xu.Z, « Biosorption of methylene blue from aqueous solutions on β -cyclodextrin grafting wood flour copolymer: kinetic and equilibrium studies», *Wood Science Technology*, 47: 1177–1196, **2013**;
- [2] Hamdaoui. O, Naffrechoux. E, « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon, Part I: Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters », *Journal of Hazardous Materials*, 147: 401-411, **2007**;
- [3] Ncibi. M.C, « Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and nonlinear regression analysis», *Journal of Hazardous Materials*, 153: 207-212, **2008**;
- [4] Benhouria. A, « Synthèses des composites smectites /biopolymères comme adsorbants des Micropolluants : Caractérisation et Modélisation », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif-1, **2016** ;
- [5] Wang. L, Zhang. J, Zhao.R, Li. C, Li. Y, Zhang. C, « Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from polygonum orientale Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies », *Desalination*, 254 : 68-74, **2010**;
- [6] Bouchemal. F, Achour. S, « Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre », *Larhyss Journal*, 6 : 81-89, **2007** ;
- [7] Benguella. B, « Valorisation des argiles algériennes : application a l'adsorption des colorants textiles en solution », thèse de doctorat, Université de Tlemcen, **2009** ;
- [8] Sivaraj. R, Namasivayam. C, Kadirvelu. K, « Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions », *Waste Management* 21: 105-110, **2001** ;
- [9] Zeggay. S, Kherchouche. L, « Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif », Mémoire de master, Université Djilali Bounaama, Khemis Meliana, **2018** ;
- [10] Chen. D, Chen. J, Luan. X, Ji. H, Xia. Z, « Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange », *Chemical Engineering Journal* 171:1150– 1158, **2011** ;
- [11] Ozacar. M, Sengil. I.A, « Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto Alinite», *Environmental geology*, 45:762-768, **2004** ;

- [12]Reffas. A, « Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café », thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, **2010** ;
- [13]Salleh. M.A.M, Mahmoud. D. K, Karim. W.A.W.A, Idris. A, « Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review », *Desalination*, 280: 1–13, **2011** ;
- [14]Ghoul. M, « Silice polyéthylèneimine modifiée, élaboration, caractérisation et application à la dépollution métallique dans les eaux », Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille, France, **2003** ;
- [15]Freundlich. H, « on adsorption in solutions », *Z Physik. Chem*, 57: 385-471, **1906** ;
- [16]Alqadami. A. A, Naushad. M, Allothman. Z.A, Ghfar. A.A, « Novel metal–organic framework (MOF) based composite material for the sequestration of U(VI) and Th(IV) metal ions from aqueous environment, *ACS Appl Mater. Interfaces*, 9: 36026–36037, **2019** ;
- [17]Langmuir. I, *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*, *Journal American Chemical society*, 38: 2221-2295, **1916**;
- [18]Djab. M, « Préparation et application des bentonites dans l'adsorption des colorants textiles et des métaux lourds », Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, **2019** ;
- [19]Bouazza. F, « Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose », Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, **2018** ;
- [20]Barrow. G.M, « *Physical Chemistry*, 6th Edition », Tata McGraw Hill, **1996** ;
- [21]Kalavathy. M.H, Karthikeyan. T, Rajgopal. S, Miranda. L.R, « Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄- activated rubber wood sawdust », *Journal of Colloid Interface Sciences*, 292: 354–362, **2005** ;
- [22]Aarfane. A, Tahiri. S, Salhi. A, El Kadiri Boutchich. G, Siniti. M, Bensitel. M, Sabour. B, El Krati. M, « Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse: Kinetic and thermodynamic study », *J. Mater. Environmental Science*, 6: 2944-2957, **2015**;
- [23]Parvin. M, « Adsorption dye on activated carbon from agricultural waste », Mémoire de Master, United Arab Emirate University, **2015** ;
- [24]Benhafsa. F.M, Kacha. S, Leboukh. A, Belaid. K.D, « Etude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois », *Revue des Sciences de l'eau, Journal of Water Science*, 31 : 109-126, **2018** ;

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude effectuée dans ce présent travail s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées contaminées par les rejets des colorants textiles.

L'objectif visé est de comparer la capacité de rétention des différents colorants textiles proposés à savoir : le tubantin brun, le rouge bemaçon, le noir bezaktiv, l'orange anthraquinonique, le violet réactif et le vert acide 4G sur la sciure de bois brute et traitée ainsi que le charbon issu des cheveux activée avec K_2CO_3 et H_2SO_4 .

La première partie de cette thèse a fait l'objet d'une étude bibliographique sur l'ensemble des adsorbants ainsi qu'un aperçu sur les colorants en générale et sur l'adsorption en particulier.

La deuxième partie de ce travail rassemble les différentes techniques d'analyses physico-chimiques telles que la spectroscopie infrarouge (IRTF), la diffraction des rayons X, l'analyse par BET, l'analyse thermogravimétrique, ainsi que la microscopie électronique à balayage. Les résultats de ces différentes analyses montrent que les différents adsorbants présentent des propriétés amorphes. Ces analyses montrent aussi que la surface spécifique de la sciure de bois a augmentée après traitement avec le fer, que le volume des pores a doublé et que ces pores sont de l'ordre des micropores. Les analyses supplémentaires effectuées afin d'étudier les qualités et performances du charbon actif telles que l'indice de l'humidité, l'indice du tétrachlorure de carbone et l'indice de benzène ainsi que l'indice d'iode et du bleu de méthylène ont montré que le charbon activé par le K_2CO_3 possède davantage de micropores que de mésopores contrairement au charbon activé par le H_2SO_4 qui possède davantage de mésopores que de micropores.

Les cinétiques d'adsorption des différents colorants par les supports utilisés ont permis de mettre en évidence l'amélioration dans la capacité d'adsorption de la sciure de bois après traitement avec le fer.

L'adsorption des différents colorants par le charbon activé par le carbonate de potassium et l'acide sulfurique est nettement plus importante que l'adsorption par la sciure de bois brute et traitée avec le fer.

Pour l'adsorption de la majorité des colorants sur la sciure de bois brute et traitée avec le fer, l'équilibre est atteint après 120 min de contact. A l'équilibre :

- La sciure de bois brute fixe les colorants dans l'ordre suivant : Vert acide 4G > Noir bezaktiv > Rouge bemacon > Tubantin brun > Violet réactif > Orange anthraquinonique,
- La sciure de bois traitée avec le fer fixe les colorants dans l'ordre suivant : Vert acide 4G > Tubantin brun > Noir bezaktiv > Violet réactif > Orange anthraquinonique > Rouge bemacon.

Pour l'adsorption des colorants sur le charbon actif, l'équilibre est atteint après 60min de contact. A l'équilibre :

- Le charbon activé par K_2CO_3 fixe les colorants dans l'ordre suivant : Vert acide 4G > Orange anthraquinonique > Rouge bemacon > Violet réactif > Noir bezaktiv > Tubantin brun ;
- Le charbon activé par H_2SO_4 , l'ordre d'adsorption est le suivant : Vert acide 4G > Violet réactif > Noir bezaktiv > Orange anthraquinonique > Tubantin brun > Rouge bemacon.

Les cinétiques d'adsorption des colorants sur les différents supports obéissent au modèle du pseudo second ordre.

L'étude de l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption a révélé que :

Le pH initial des solutions a une influence sur la capacité d'adsorption du tubantin brun sur la sciure de bois traitée avec le fer ainsi que du vert acide 4G sur la sciure de bois brute et n'a aucune influence significative sur la capacité de rétention des autres couples colorant/sciure de bois brute et colorant/sciure de bois traitée avec le fer.

Le pH initial des solutions a une influence importante sur la capacité d'adsorption des différents colorants sur le charbon activé par K_2CO_3 et H_2SO_4 .

La modélisation des isothermes d'adsorption selon les modèles de Freundlich et Langmuir a permis de déterminer que le modèle de Langmuir est plus probable pour caractériser l'adsorption du rouge bemacon, orange anthraquinonique et du violet réactif

sur la sciure de bois traitée avec le fer, ainsi que l'adsorption du tubantin brun, noir bezaktiv, orange anthraquinonique et du vert acide 4G sur le charbon actif.

Le modèle de Freundlich offre une meilleure description des isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Tubantin brun, du noir bezaktiv et du vert acide 4G sur la sciure de bois traitée avec le fer ainsi que de l'adsorption du rouge bemaçon et du violet réactif sur le charbon actif.

L'étude de l'effet de la vitesse d'agitation montre que la plus grande capacité de rétentions des différents colorants sur les supports étudiés est obtenue par une vitesse d'agitation moyenne qui assure une bonne diffusion des colorants vers les adsorbants contrairement aux vitesses d'agitations nulle et forte où la capacité de rétention est moindre.

L'étude des paramètres thermodynamiques sur l'adsorption des colorants sur les différents supports a permis de suggérer :

- Un processus endothermique pour l'adsorption : du tubantin brun et du vert acide 4G sur la sciure de bois brute ; du noir bezaktiv, de l'orange anthraquinonique et du vert acide 4G sur la sciure de bois traitée avec le fer ; du rouge bemaçon, du violet réactif et du vert acide 4G sur le charbon activé par K_2CO_3 ainsi que du tubantin brun et du rouge bemaçon sur le charbon activé par H_2SO_4 ;
- Un processus exothermique pour l'adsorption : du rouge bemaçon, du noir bezaktiv, de l'orange anthraquinonique et du violet réactif sur la sciure de bois brute ; du tubantin brun du rouge bemaçon et du violet réactif sur la sciure de bois traitée avec le fer ; du tubantin brun du noir bezaktiv et de l'orange anthraquinonique sur le charbon activé par le K_2CO_3 ainsi que du noir bezaktiv, de l'orange anthraquinonique, violet réactif et du vert acide 4G sur le charbon activé par le H_2SO_4 .

La valeur absolue de l'enthalpie étant supérieur à 40KJ/mol pour les couples violet réactif/sciure de bois brute et orange anthraquinonique/charbon activé par K_2CO_3 , laisse suggérer que l'adsorption de ces deux couples est chimique contrairement à l'adsorption des autres colorants sur les différents adsorbant qui est physique puisque la valeur de l'enthalpie est faible (inférieur à 40KJ/mol).

Perspectives

- Prévoir des essais d'adsorption des colorants en système dynamique en utilisant des colonnes péristaltiques ;
- Essais d'adsorption sur des rejets réels en étudiant d'autres paramètres indicateurs de pollution à savoir : la DCO, la DBO et la turbidité...
- Proposer un modèle fiable pour les différentes entreprises textiles qui se trouve dans notre région.

ANNEXE

Adsorption of a textile dye from aqueous solution on natural and modified sawdust

Imane Lansari^{a,*}, Blekacem Benguella^a, Natalia Kruchinina^b, Alexey Nistratov^b

^aLaboratory of Inorganic Chemistry and Environment, Department of Chemistry, University of Tlemcen, P.O. Box: 119, Tlemcen, Algeria, emails: imane.lansari@univ-tlemcen.dz (I. Lansari), belkacem.benguella@mail.univ-tlemcen.dz (B. Benguella)

^bD. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, emails: krutch@muctr.ru (N. Kruchinina), alvinist@yandex.ru (A. Nistratov)

Received 7 November 2019; Accepted 17 March 2020

ABSTRACT

Natural and modified sawdust were used in adsorption of textile dye (acid green 4G) from aqueous solution. Several physicochemical analyses such as Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Brunauer–Emmett–Teller and pH_{zpc} were performed to characterize the adsorbents. The effects of contact time, adsorbate concentration, and temperature were investigated. The equilibrium time was found to be achieved after 120 min of contact and kinetic data were best described by the pseudo-second-order rate equation. The acid green 4G is better adsorbed by modified sawdust. The adsorption isotherms were described by Langmuir and Freundlich equation and the equilibrium was better fitted by the Freundlich model. The study of thermodynamic parameters reveals that the adsorption of acid green 4G by both adsorbents was endothermic. All the obtained results show that the modified sawdust is more practical to use in purification of water which is contaminated by textile dye than natural sawdust.

Keywords: Adsorption; Sawdust; Textile dye; Acid green 4G; Kinetics

1. Introduction

Synthetic dyes are produced and used everywhere in several fields. The textile industry is the first which uses dyes for coloration of fibers [1] and consumes a large volume of water and chemical forwent processing of textiles to produce clothing (with a global production of dyes 800,000 tons y^{-1} [2]). But in parallel, dyes can be harmful to both our health and environment by water spills waste that is visible in small quantities. The control of water pollution has become of paramount importance in recent years. Actually, the textile dyeing industry is one of the most polluting sources in the world [3] due to the release of dyes into the environment which is stable and weakly biodegradable [4,5].

Several techniques have been used and developed to reduce or eliminate the emission of these dyes such as biological degradation [6,7] membrane separation [8], adsorption [9,10], advanced oxidation processes [11–13], chemical precipitation [14] and electrochemical [15]. Nowadays, the use of natural adsorbents in the adsorption of pollutants [16,17] remains the solution for economical efficient water purification with good advantages: high efficiency without secondary pollution, ease handle, and low running costs that do not require a lot of energy [18,19].

For this reason, sawdust has been chosen due to its abundance in nature as an accessible low-cost material and respectful for the environment that has proved its effectiveness in removing many pollutants from wastewater [20–22]. The adsorption capacity of sawdust toward

* Corresponding author.

pollutants can be improved by modifying the physicochemical properties of its surface using different agents [23–25].

Therefore, this present work aims at studying the effectiveness of natural and modified sawdust for the removal of textile dye (acid green 4G) from aqueous solution by adsorption. A number of physicochemical analyses were carried out with natural (NS) and modified sawdust (MS): Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer–Emmett–Teller (BET) and pH_{zpc} . The influence of parameters such as contact time, temperature, and initial concentration of dye solution was evaluated. The adsorption capacity of dye solutions was calculated using the known kinetic models. The experimental data on the equilibrium of adsorption were compared using Langmuir and Freundlich isotherm equations.

2. Equipment and methods

2.1. Dye

The dye used as a pollutant is the acid green 4G which is a textile dye with the structural formula shown in Fig. 1.

2.2. Preparation of sawdust

Sawdust of redwood which is used as an adsorbent was obtained from joinery. It was washed with distilled water several times to remove surface impurities, dried at 100°C for 24 h, crushed and then sieved. The particles with a diameter between 2 and 1 mm were selected.

Modified sawdust was obtained by putting in contact 2 L of water in a beaker with 45 g of FeCl_3 , 20 g of FeCl_2 , and 400 g of sawdust. After 10 min of shaking at ambient temperature, 150 mL of NH_3 (15%) was added dropwise. And then, the resulting mixture was dried for 2 h at 110°C.

2.3. Instrumental analyses

The FTIR spectra of NS and MS were received with Perkin Elmer Spectrometer Spectrum two within the range

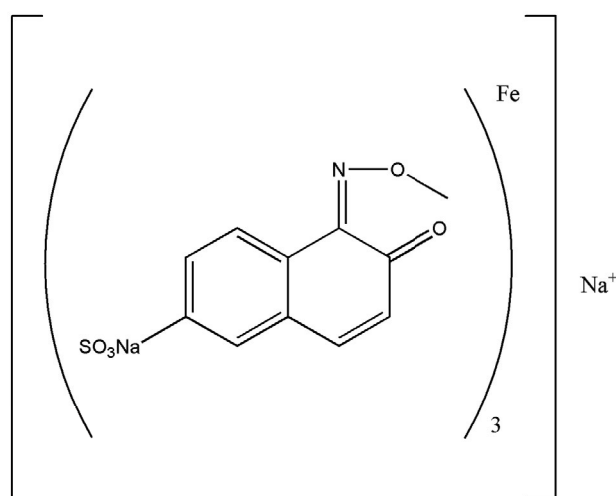


Fig. 1. General formula of acid green 4G.

of wave number 360–40,000 cm^{-1} (Laboratory of Inorganic and Environmental Chemistry, Tlemcen University, Algeria).

The XRD structures of the two sawdust types were determined with an X-ray instrument (Rigaku Miniflex 300/600) operating at ambient temperature at 40 kV and 0.15 mA (Tlemcen University, Algeria).

The SEM morphologies of the adsorbents were obtained with HITACHI TM-1000 device (Tlemcen University, Algeria).

The specific surface area of each adsorbent was calculated using the BET equation and the analyses were carried with Nova 1000e Quantachrome instruments device through N_2 adsorption/desorption at 77 K for 3 h of degassing (Laboratory of Catalysis and Synthesis in Organic Chemistry, Tlemcen University, Algeria).

The pH_{zpc} is the pH value when the surface of the adsorbent is electrically neutral [26]. The pH_{zpc} was obtained using the pH drift method which consists of putting 50 mL of HNO_3 adjusted with 0.1 M HCl or 0.1 M NaOH with different initial pH (pH_i from 2 to 12) in contact with 0.5 g of sawdust in closed glass bottles [27]. After 24 h of stirring at ambient temperature, the final pH (pH_f) was measured. pH_{zpc} is the intersection of the line connecting point with the horizontal axis after drawing $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ vs. pH. Under this value, sawdust's surface is positively charged which is means that the adsorption of the anion is favored, and the opposite happens over it [28].

2.4. Adsorption experiment

Adsorption of acid green dye onto sawdust was studied according to a batch method which consists of bringing into contact in a beaker 0.3 L of 100 mg L^{-1} dye solution with 1 g of adsorbent at constant medium shaking speed for 3 h at room temperature. After this, the samples were centrifugated at 50,000 rpm for 10 min, and then the supernatant was immediately analyzed with a UV-visible spectrometer Optizen POP device. The amount of fixed pollutant in mg g^{-1} of adsorbent (q_t) is given by Eq. (1):

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (1)$$

where C_0 and C_t (mg L^{-1}) are respectively initial and instantaneous concentrations of pollutant, m (g) is the mass of adsorbent, and V (L) the volume of pollutant solution.

In order to determine the adsorption rate constant, kinetic models were used. For the first-order model of Lagergren, K_v is proposed by Eq. (2) [29]:

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{K_v t}{2.3} \quad (2)$$

For the pseudo-second-order model of Ho and McKay, K' is given by Eq. (3) [30,31]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

For the second-order model of Lagergren, K is given according to Eq. (4):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + Kt \quad (4)$$

where q_e and q_t (mg g^{-1}) are quantities of adsorbate at equilibrium and t time respectively, t (min) is contact time, K_v , K' and K are adsorption rate constants for the first-order (min^{-1}), the pseudo-second-order ($\text{min}^{-1} \text{mg g}^{-1}$) and the second-order ($\text{min}^{-1} \text{g mg}^{-1}$) models, respectively.

2.5. Adsorption isotherms

To study the equilibrium isotherms of adsorption of acid green 4G on sawdust, a volume of 0.3 L of pollutant solution with different concentrations from 10 to 120 mg L^{-1} were put in contact with 1 g of each adsorbent. Experimental conditions are the same as those of the adsorption kinetics. Mathematical models of Langmuir and Freundlich are used to represent the adsorption isotherms.

Langmuir model is widely used for adsorption of a pollutant from liquid solution for homogenous adsorbents and can be expressed by the linearized Eq. (5) [32,33]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

where C_e (mg L^{-1}) is the adsorbate concentration at the equilibrium, q_m (mg g^{-1}) is the saturation adsorption capacity and b (L g^{-1}) is the characteristic equilibrium constant of adsorbent which depends on the experimental conditions.

Freundlich model is appropriate for adsorption on heterogeneous surfaces and multilayer sorption [34]. This isotherm is given by the linearized Eq. (6) [35]:

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \quad (6)$$

where K is the adsorbent capacity (g^{-1}) and n is the factor of heterogeneity.

2.6. Thermodynamic parameters

The adsorption phenomenon is always accompanied by a thermal process either exothermic (if $\Delta H < 0$) or endothermic (if $\Delta H > 0$) [36]. The measurement of adsorption heat allows to differentiate the chemisorption and the physisorption which is given by Gibbs–Helmholtz relation represented by Eqs. (7)–(10) [37,38]:

$$\Delta G = -RT\text{Ln}K_c \quad (7)$$

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

$$\text{Ln}K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

$$K_c = \frac{C_e}{C_0 - C_e} \quad (10)$$

where ΔG (J mol^{-1}) is the free enthalpy, ΔH (J mol^{-1}) is the enthalpy, ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) is entropy, R is the universal perfect gas constant ($3.14 \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), K_c is the equilibrium constant and T (K) is the absolute temperature.

3. Results and discussion

3.1. Characteristic results of sawdust

3.1.1. FTIR analyses

The infrared spectrograms of NS and MS are shown in Figs. 2 and 3, respectively.

The two spectra reveal the presence of broadband at $3,380 \text{ cm}^{-1}$ for NS and $3,386 \text{ cm}^{-1}$ for MS which may be

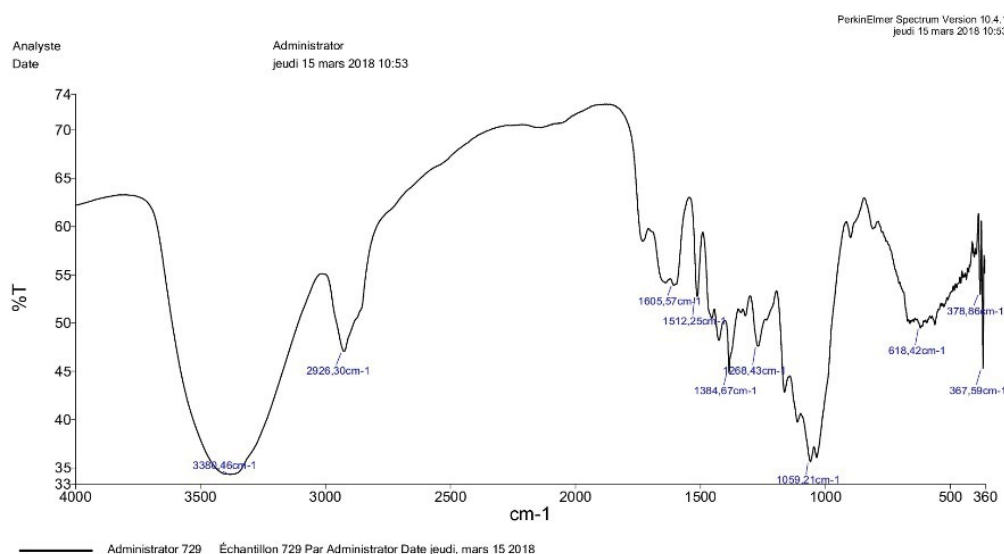


Fig. 2. FTIR spectra of NS.

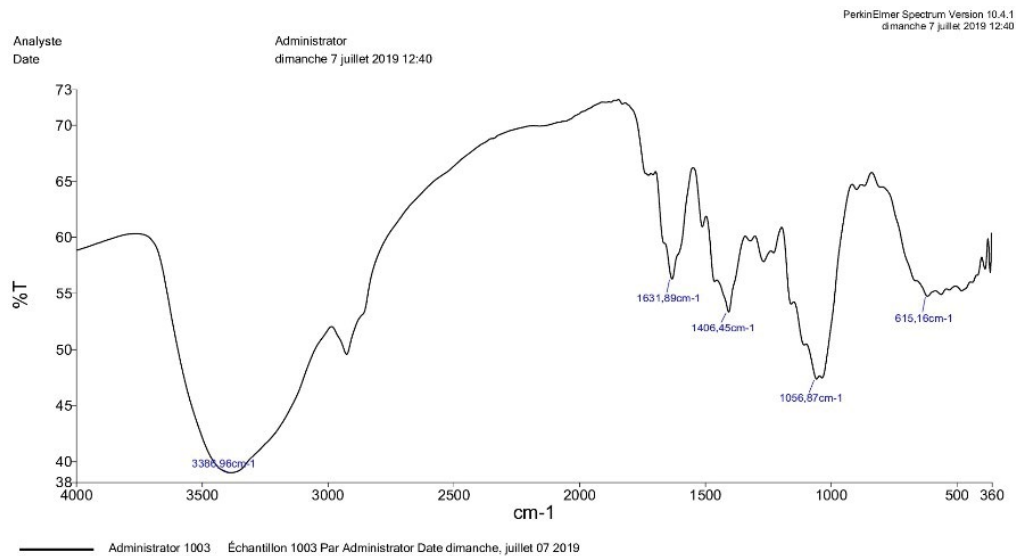


Fig. 3. FTIR spectra of MS.

assigned to the intramolecular bonds of OH [39]. The absorption peak observed at $2,926\text{ cm}^{-1}$ for both NS and MS is due to the presence of the CH group. The absorption peak of C=O bound observed at $1,700\text{ cm}^{-1}$ for NS may be attributed to lignin aromatic groups and disappeared for MS which indicated the break of C=O bound after modification of sawdust [40]. Absorption at $1,605\text{ cm}^{-1}$ for NS and $1,631\text{ cm}^{-1}$ for MS and $1,512\text{ cm}^{-1}$ for both may correspond to the C=C fragment of an aromatic group of lignin [41]. The peak of absorption at $1,406\text{ cm}^{-1}$ may be attributed to the methoxy group of lignin in sawdust [42]. The peak at $1,384\text{ cm}^{-1}$ for NS can be a symbol of the hemicellulose which disappeared for MS because it was dissolved after treatment [43]. The O-CH₃ group that was found at $1,059\text{ cm}^{-1}$ for NS and $1,056\text{ cm}^{-1}$ for MS can confirm the presence of cellulose in wood structure [43].

3.1.2. XRD analysis

Figs. 4 and 5 illustrate the XRD pattern of sawdust before and after modification.

Both adsorbents present the same curves showing the amorphous properties of our two materials. According to the data provided by the device, curves appearing at 2θ values of 16.23° and 22.63° with the intensity of 2339CPS and 3728CPS, respectively for NS and 16.19° and 22.3° with the intensity of 335CPS and 703CPS, respectively for MS correspond to the characteristic form of native cellulose of lignocellulosic compounds. The two other curves which appear in MS DRX at $2\theta = 32.95^\circ$ and 35.13° with intensity values of 126CPS and 159CPS, respectively correspond to hematite.

3.1.3. SEM morphology

The microstructure of the sawdust surface before and after treatment has been described using the SEM. The different captured pictures are as shown in Fig. 6.

SEM morphological examination gives two different structures of NS and MS. Figs. 6a–c reveal the presence of

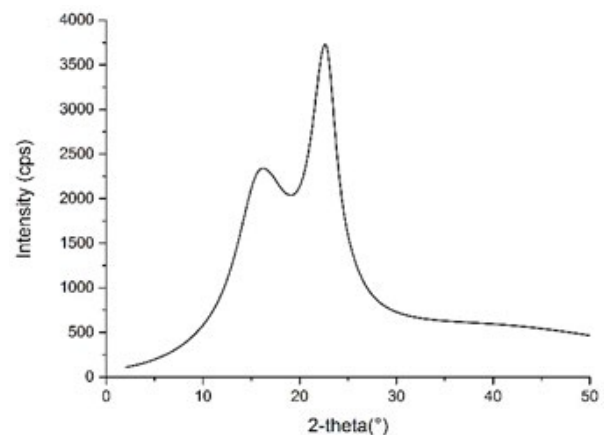


Fig. 4. XRD pattern of NS.

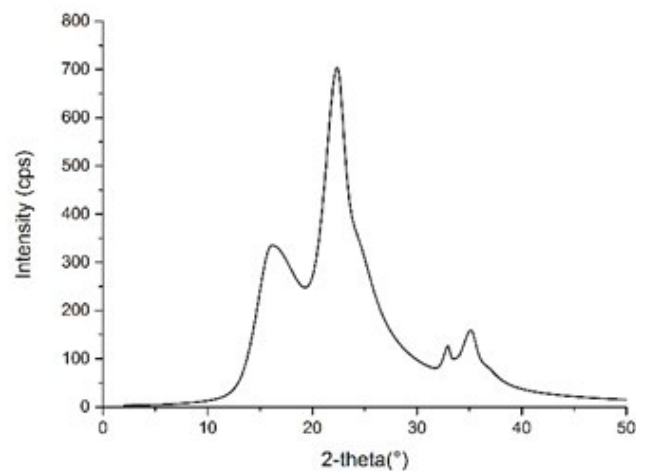


Fig. 5. XRD pattern of MS.

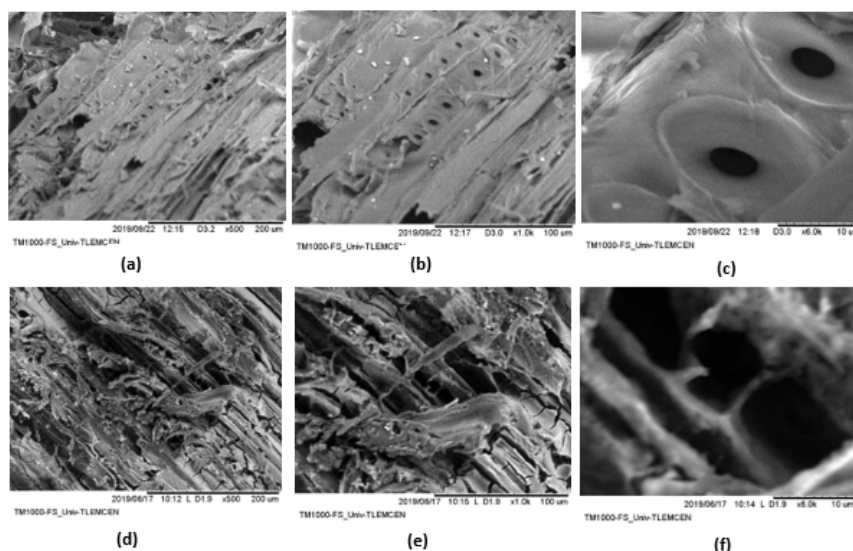


Fig. 6. SEM morphology of (a–c) NS and (d–f) MS.

pores in the external surface. The enlarged picture is shown in Fig. 6f reveals an increase in pore volume caused by the removal of hemicelluloses due to the modification of sawdust [44].

3.1.4. Brunauer–Emmett–Teller

Figs. 7 and 8 correspond to isotherm of NS and MS respectively according to the BET method.

As seen, both isotherms represented in Figs. 7 and 8 can be classified in type IV BET isotherm which is characteristic for mesoporous compounds.

The specific surface area of NS is about $175.19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ with a total mesopore volume of $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. After modification of sawdust, the surface area and total volume of pores increase to $296.08 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively.

3.1.5. pH_{zpc}

The pH_{zpc} of sawdust before and after treatment is shown in Fig. 9.

The value decreases from 4.2 for NS to 2.2 for MS which means that the number of acidic groups increased after modification of sawdust which is good for adsorption of an ionic organic compound.

3.2. Effect of contact time

The evolution of adsorption of acid green by different sawdust is represented in Fig. 10.

As shown, the retention plots of the dye by the two materials have the same forms characterized by higher adsorption from the first min of acid green 4G/sawdust contact after which there is no considerable change in adsorption capacity until the equilibrium is reached. The strong adsorption during the first minutes is probably due to the greater number of vacant sites available on adsorbents surface then after a certain time [45]. The rate of dye removal on different adsorbents was evaluated after 2 h of stirring and

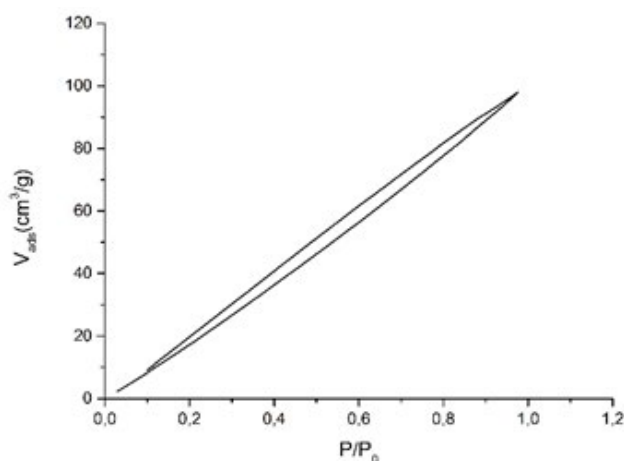


Fig. 7. Isotherm of NS according to BET.

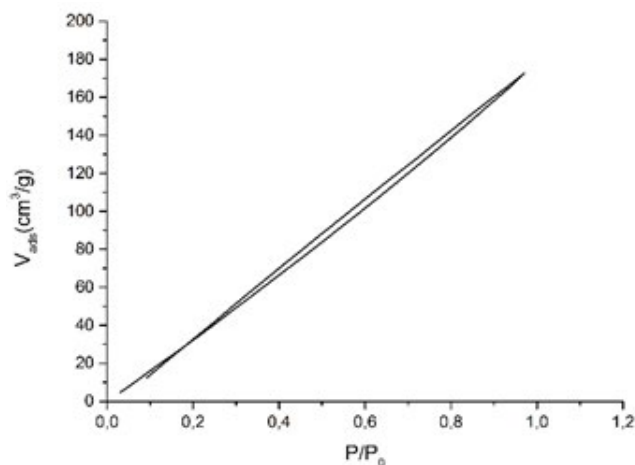


Fig. 8. Isotherm of MS according to BET.

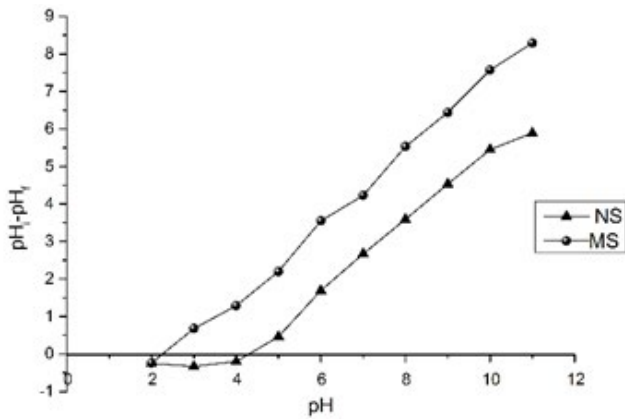
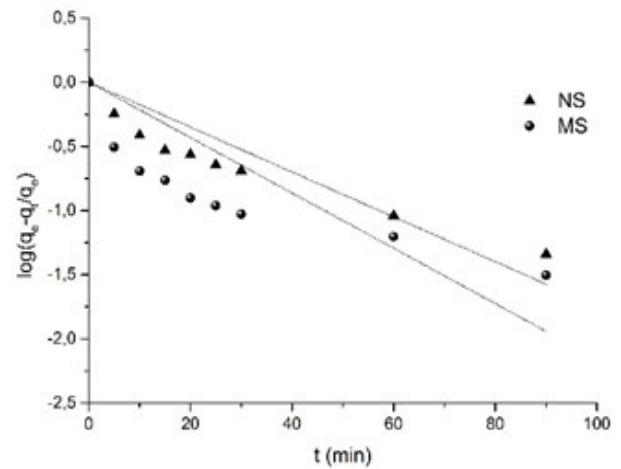
Fig. 9. pH_{zpc} of NS and MS.

Fig. 11. First-rate model.

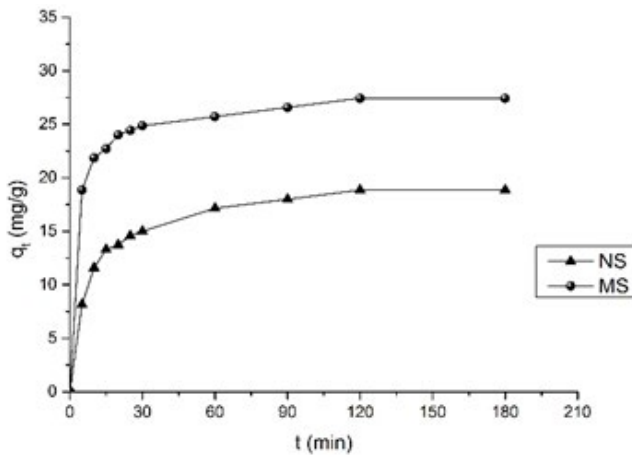


Fig. 10. Effect of contact time.

the adsorption capacity obtained was equal to 18.86 mg g⁻¹ for NS and 27.43 mg g⁻¹ for MS.

To evaluate the effectiveness of the two materials, a comparison with industrial activated carbon (AC) (Supelco) was made with the same conditions. The obtained results are regrouped in Table 1.

The results show that the MS gives better results than NS and AC with a higher percentage of purification.

In order to determine the model that could properly describe the adsorption kinetics of green dye onto natural and modified sawdust, adsorption rates constants for the first, pseudo-second, and second-order models were determined graphically as shown in Figs. 11–13, respectively.

The rate constants were calculated from the obtained lines and the results are represented in Tables 2–4.

The obtained results show that the value of the correlation coefficient for the pair dye/NS and dye/MS is higher in the pseudo-second-order ($R^2 = 0.99$). According to the experimental values listed in Table 5, adsorption capacities are in very close agreement with that calculated with the pseudo-second-order. Both parameters indicate that the kinetics of adsorption of acid green 4G by NS and MS obey to the pseudo-second-order model.

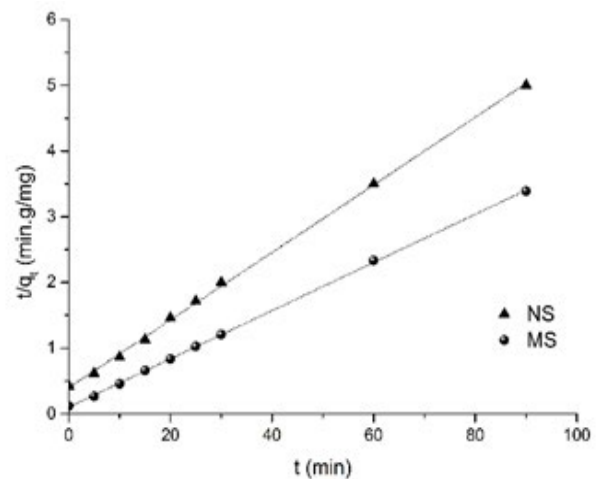


Fig. 12. Pseudo-second-rate model.

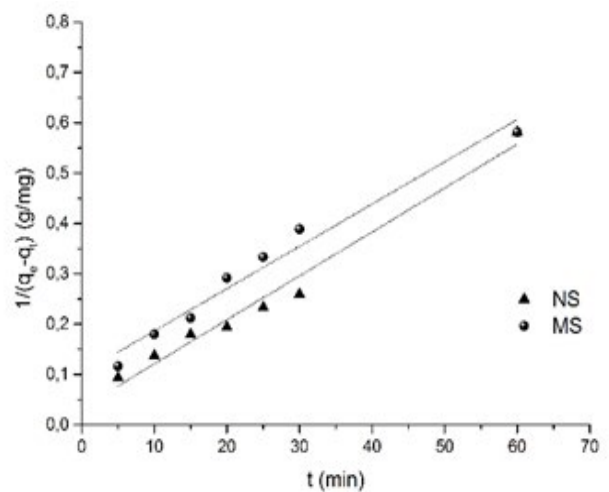


Fig. 13. Second-rate model.

Table 1
Results of adsorption kinetics of NS, MS and AC

Adsorbent	q_e (mg g ⁻¹)	% adsorption	C_f (mg L ⁻¹)	t_{eq} (min)
NS	18.86	62.86	37.14	120
MS	27.43	91.43	8.57	120
AC	24.28	75.72	24.28	120

Table 2
Rate constants of first-order model

Adsorbent	K_v (min ⁻¹)	R^2
NS	0.040	0.75
MS	0.049	0.96

Table 3
Rate constants of the pseudo-second-order model

Adsorbent	q_e (mg g ⁻¹)	K_p (min ⁻¹ mg g ⁻¹)	R^2
NS	18.79	4.71×10^{-3}	0.99
MS	26.88	9.12×10^{-3}	0.99

Table 4
Rate constants of the second-order model

Adsorbent	q_e (mg g ⁻¹)	K (min ⁻¹ g mg ⁻¹)	R^2
NS	29.67	8.7×10^{-3}	0.97
MS	9.78	8.4×10^{-3}	0.97

Table 5
Experimental and calculated adsorbed amount dye

Adsorbent	q_e (mg g ⁻¹)		
	Experimental	Calculated from the pseudo-second-order model	Calculated from the second-order model
NS	18.86	18.79	29.67
MS	27.43	26.88	9.78

3.3. Adsorption equilibrium

It is essential to describe how pollutants will interact with adsorbent and gives an approach to the adsorption capacity of adsorbent using adsorption isotherm [46].

Isotherms of adsorption for dye onto sawdust are represented in Fig. 14 by plotting q_e vs. C_e .

The adsorption isotherm indicates a linear distribution for dye/MS. Both adsorption plots show the increase of adsorption with increasing in initial solutions concentration.

Freundlich and Langmuir's models were used to describe the adsorption isotherms of acid green onto natural and

modified sawdust by plotting C_e/q_e vs. C_e for Langmuir model and $\ln q_e$ vs. $\ln C_e$ for Freundlich model which are represented in Figs. 15 and 16, respectively.

All the calculated data are regrouped in Table 6.

According to the correlation coefficients, it can be stated that the Langmuir model did not fit the data well contrary to the Freundlich isotherm model that provides a better fit for both dye/NS and dye/MS. The high values for $n > 1$ indicate the favorable nature of adsorption [47] and supply a rational description of the experimental data. According to the results obtained, the Freundlich model is more adequate for representing the adsorption isotherms of acid green 4G by natural and modified sawdust that was proved by a higher R^2 value.

3.4. Thermodynamics parameters

The determination of thermodynamics parameters of adsorption of acid green on sawdust in the temperature

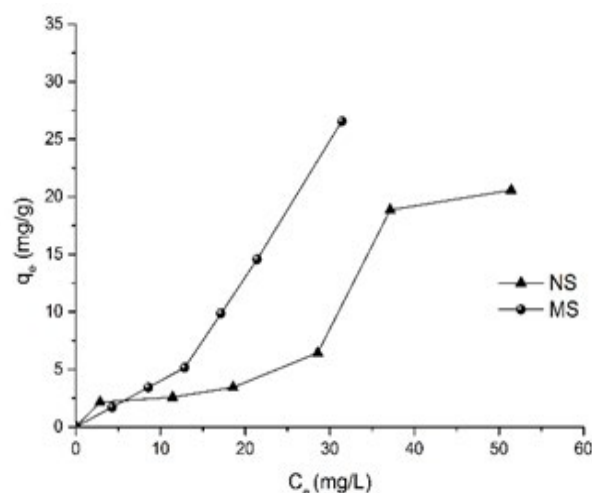


Fig. 14. Adsorption isotherms.

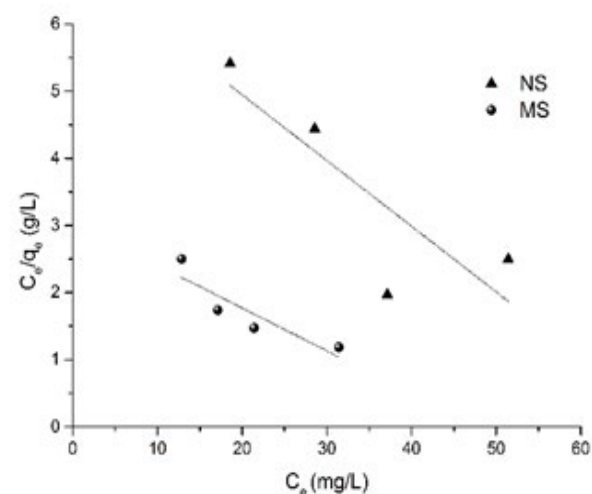


Fig. 15. Langmuir model plots.

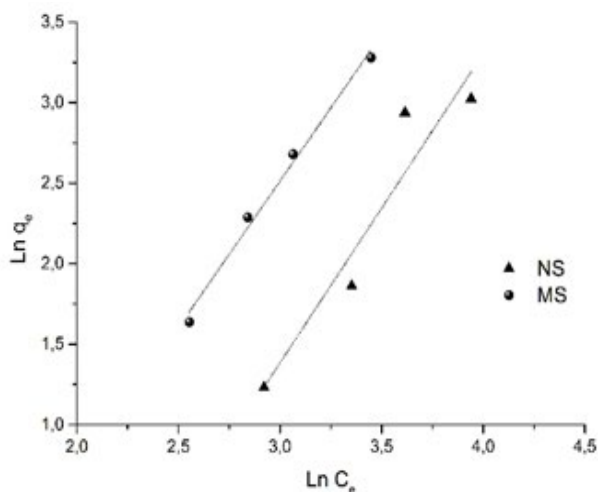


Fig. 16. Freundlich model plots.

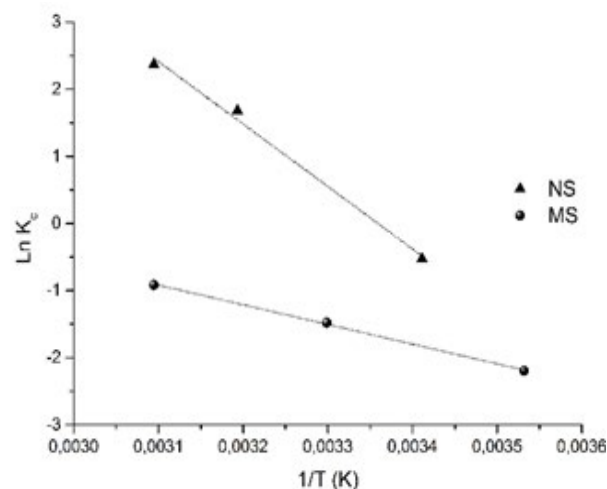


Fig. 17. Thermodynamic parameters.

Table 6
Langmuir and Freundlich parameters

Adsorbent	Langmuir parameters			Freundlich parameters		
	q_m (mg g ⁻¹)	b (L g ⁻¹)	R^2	K	n	R^2
NS	-10.21	-0.014	0.71	0.013	1.92	0.91
MS	-15.65	-0.021	0.80	0.053	1.82	0.99

range of 10°C to 50°C were obtained graphically from the slope and intercept by plotting $\ln K_c$ vs. $(1/T)$ shown in Fig. 17.

Tables 7 and 8 listed all those thermodynamics parameters.

The positive values of ΔH suggest that the process of adsorption of green dye by the sawdust is endothermic. The absolute value of enthalpy for the couple dye/NS is greater than 40 kJ mol⁻¹ that indicates that it is chemical adsorption but for the couple dye/MS this value is less than 40 kJ mol⁻¹ which means that the adsorption is physical [48]. The positive values of entropy show that during the adsorption process the randomness increases at the solid/liquid interface [49]. The free enthalpy values decrease from 3.77 to -6.61 kJ mol⁻¹ for dye/NS and from 5.14 to 2.43 for dye/MS in the temperature range of 283.15 to 323.15 K that indicates that the spontaneous nature of adsorption is inversely proportional to the temperature which means that the driving forces become less and hence result in lesser adsorption capacity at higher temperatures [50].

4. Conclusion

The results obtained in the present investigation show the effectiveness of natural and modified sawdust in removing acid green 4G dye by adsorption. The experiments reveal that this textile dye is better adsorbed by modified sawdust which proves its effectiveness by better adsorption compared to industrial AC. The equilibrium setting times for both adsorption experiments was found to be 120 min of contact under constant stirring. The extraction kinetics of adsorbate by both adsorbents obey to the pseudo-second-order rate model. The adsorption isotherms are better

Table 7
Thermodynamic parameters (ΔH and ΔS)

Adsorbent	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
NS	77.32	0.26	0.99
MS	24.39	0.07	0.99

Table 8
Free enthalpy

	Adsorbent	Temperature (°C)				
		10	20	30	40	50
ΔG (kJ mol ⁻¹)	NS	3.77	1.18	-1.41	-4.01	-6.61
	MS	5.14	4.46	3.78	3.10	2.43

described by the Freundlich model than Langmuir in the range of the concentration studied. The thermodynamic parameters show that the adsorption of acid green 4G by natural and modified sawdust is exothermic.

References

- [1] V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav, A. Kumar, Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresour. Technol.*, 89 (2003) 121–124.
- [2] H.B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des

- méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau*, 24 (2011) 209–238.
- [3] R. Kant, Textile dyeing industry an environmental hazard, *Nat. Sci.*, 4 (2012) 22–26.
- [4] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bioresour. Technol.*, 87 (2003) 129–132.
- [5] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhas, Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes, *J. Hazard. Mater.*, 101 (2003) 31–42.
- [6] D. Rawat, V. Mishra, R.S. Sharma, Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes, *Chemosphere*, 155 (2016) 591–605.
- [7] K. Balapure, N. Bhatt, D. Madamwar, Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste water using down flow microaerophilic fixed film bioreactor, *Bioresour. Technol.*, 175 (2015) 1–7.
- [8] Q.C. Ge, P. Wang, C.F. Wan, T.-S. Chung, Polyelectrolyte-promoted forward osmosis–membrane distillation (FO–MD) hybrid process for dye wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) 636–643.
- [9] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, *C.R. Chim.*, 12 (2009) 762–771.
- [10] A. Salima, B. Benaouda, B. Noureddine, L. Duclaux, Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents, *Water Res.*, 47 (2013) 3375–3388.
- [11] A. Benomara, F. Guenoud, M. Mokhtari, Removal of methyl violet 2B by FePO₃ as photocatalyst, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 127 (2019) 1087–1099.
- [12] P. Navarro, J.A. Gabaldón, V.M. Gómez-López, Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process, *Dyes Pigm.*, 136 (2017) 887–892.
- [13] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Appl. Catal., B*, 603 (2015) 166–167.
- [14] M.-X. Zhu, L. Lee, H.-H. Wang, Z. Wang, Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud, *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007) 735–741.
- [15] C. Cai, H. Zhang, X. Zhong, L. Hou, Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water, *Water Res.*, 66 (2014) 473–485.
- [16] K. Tizaoui, B. Benguella, B. Makhoukhi, Selective adsorption of heavy metals (Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺) from aqueous solutions onto natural marne clay, *Desal. Water Treat.*, 142 (2019) 252–259.
- [17] F. Bouazza, B. Benguella, S. Soussi, Elimination of pesticides by natural and modified clays, *Can. J. Chem.*, 96 (2018) 975–983.
- [18] A. Alsbaiee, B.J. Smith, L.L. Xiao, Y. Ling, D.E. Helbling, W.R. Dichtel, Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer, *Nature*, 529 (2016) 190–194.
- [19] L. Zhou, C. Gao, W.J. Xu, Magnetic dendritic materials for highly efficient adsorption of dyes and drugs, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2010) 1483–1491.
- [20] S. Elbaraji, M. Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai, A. Albourine, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels, *C.R. Chim.*, 9 (2006) 1314–1321.
- [21] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla, K.L. Dorris, The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of copper, *J. Hazard. Mater.*, 80 (2000) 33–42.
- [22] M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, *J. Hazard. Mater.*, 141 (2007) 77–85.
- [23] J.J. Salazar-Rabago, R. Leyva-Ramos, Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions, *J. Environ. Manage.*, 169 (2016) 303–312.
- [24] A. Ostovan, S. Elhami, Evaluation of the sawdust modified with diethylenetriamine as an effective adsorbent for Fe(III) removal from water, *J. Water Wastewater*, 2 (2017) 29–37.
- [25] J.O. Eniola, R. Kumar, M.A. Barakat, Adsorptive removal of antibiotics from water over natural and modified adsorbents, *J. Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26 (2019) 34775–34788.
- [26] J. Liu, W.-Y. Li, Y.G. Liu, Q.H. Zeng, S. Hong, Titanium(IV) hydrate based on chitosan template for defluoridation from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 293 (2014) 46–54.
- [27] Y.Z. Jin, K.H. Row, Adsorption isotherm of ibuprofen with molecular imprinted polymer, *Korean J. Chem. Eng.*, 22 (2005) 264–267.
- [28] F.A. Bertoni, A.C. Medeot, J.C. González, L.F. Sala, S.E. Bellú, Application of green seaweed biomass for MoVI sorption from contaminated waters. Kinetic, Thermodynamic and continuous sorption studies, *J. Colloid Interface Sci.*, 446 (2015) 122.
- [29] S.K. Lagergren, Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, 24 (1898) 1–39.
- [30] Y.S. Ho, G. Mckay, *Process Saf. Environ. Prot.*, 77 (1999) 165.
- [31] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. Mackay, *Sep. Sci. Technol.*, 36 (2001) 241.
- [32] S.B. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods, *Chemosphere*, 60 (2005) 1401–1407.
- [33] S. Yavari, N.M. Mahmodi, P. Teymouri, B. Shahmoradi, A. Maleki, Cobalt ferrite nanoparticles: preparation, characterization and anionic dye removal capability, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 59 (2016) 320–329.
- [34] N.D. Hutson, R.T. Yang, *Adsorption, J. Colloid Interface Sci.*, (2000) 189.
- [35] J.V. Flores-Cano, R. Leyva-Ramos, F. Carrasco-Marin, A. Aragón-Piña, J.J. Salazar-Rabago, S. Leyva-Ramos, Adsorption mechanism of chromium(III) from water solution on bone char: effect of operating conditions, *Adsorption*, 22 (2016) 297–308.
- [36] G. Rytwo, E.R. Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 71 (2003) 751.
- [37] B.S. Krishna, D.S.R. Murty, B.S.J. Prakash, *J. Colloid Interface Sci.*, (2000) 229–230.
- [38] A.E. Ofomaja, Y.-S. Ho, Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent, *Dyes Pigm.*, 74 (2007) 60–66.
- [39] C.F. Liu, R.C. Sun, A.P. Zhang, J.L. Ren, Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium, *Carbohydr. Polym.*, 68 (2007) 17–25.
- [40] S. Benyoucef, D. Harrache, Caractérisation de la microstructure de sciure de bois de pin sylvestre "*Pinus sylvestris*" [microstructure characterization of scots pine "*Pinus sylvestris*" sawdust], *J. Mater. Environ. Sci.*, 6 (2015) 765–772.
- [41] X.Y. Guo, S.Z. Zhang, X.-Q. Shan, Adsorption of metal ions on lignin, *J. Hazard. Mater.*, 151 (2008) 134–142.
- [42] M.A. Khan, S.M. Ashraf, V.P. Malhotra, Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin, *Int. J. Adhes.*, 24 (2004) 485–493.
- [43] X. Chen, R. Xu, Y. Xu, H. Hu, S. Pan, H. Pan, Natural adsorbent based on sawdust for removing impurities in waste lubricants, *J. Hazard. Mater.*, 350 (2018) 38–45.
- [44] R.S. Tchiama, Doctorate Thesis, Bordeaux I University, France, 2005, p. 8.
- [45] H. Si, T. Wang, Z. Xu, Biosorption of methylene blue from aqueous solutions on β -cyclodextrin grafting wood flour copolymer: kinetic and equilibrium studies, *Wood Sci. Technol.*, 47 (2013) 1177–1196.
- [46] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, 280 (2011) 1–13.
- [47] A.A. Alqadami, Mu. Naushad, Z.A. Allothman, A.A. Ghfar, Novel metal–organic framework (MOF) based composite material for the sequestration of U(VI) and Th(IV) metal ions from aqueous environment, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 36026–36037.
- [48] G.M. Barrow, *Physical Chemistry*, 6th ed., Tata McGraw Hill, 1996.
- [49] Y. Bulut, Z. Tez, Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *J. Environ. Sci.*, 19 (2007) 160–166.
- [50] M.H. Kalavathy, T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda, Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, *J. Colloid Interface Sci.*, 292 (2005) 354–362.

Аннотация

Работа посвящена изучению сорбционной способности древесных опилок и активного угля, полученного из волос, в отношении красителей текстильной промышленности – тубантена коричневого, бемакрона красного, черного активного, оранжевого антрахинонового, фиолетового активного и кислотного зеленого 4G. Изучено влияние pH, концентрации, скорости перемешивания и температуры на эффективность сорбционной очистки сточных вод от красителей. Построены кинетические и термодинамические модели процессов, изотермы адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Темкина для описания сорбционной активности материалов. Полученные результаты продемонстрировали перспективность использования опилок и активного угля в процессах очистки сточных вод текстильной промышленности от красителей.

Ключевые слова: адсорбция, красители, древесные опилки, активный уголь.

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة فعالية نشارة الخشب وكذلك الكربون النشط المنتج من الشعر البشري في تثبيت أصبغة النسيج (التوبونتان البني، البيماكرون الأحمر، البيزاكتيف الأزرق، الأنثراكينون البرتقالي، الأرجواني الفعال والأخضر الحمضي) من أجل التخلص منها. التقنية التي استعملت هي الإدمصاص التي تعتمد فعاليتها على عدة عوامل (pH، التركيز، درجة الحرارة وسرعة التحريك). عدة نماذج حركية، ديناميكية و إيزوثرمية استعملت (فراندليش، لونغمير وتيمكين) من أجل إظهار كمية الملون المثبتة من طرف المواد المستعملة. النتائج المتحصل عليها تثبت الأهمية التقنية في استعمال نشارة الخشب والكربون النشط في إدمصاص أصبغة النسيج من المياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: إدمصاص، أصبغة النسيج، نشارة الخشب، الكربون النشط.

Résumé

L'objectif de cette thèse est de tester l'efficacité de deux supports (la sciure de bois ainsi que le charbon actif issu des cheveux) dans la rétention des colorants textiles à savoir le tubantin brun, le rouge bemacon, le noir bezaktiv, l'orange anthraquinonique, le violet réactif et le vert acide 4G pour le traitement des eaux résiduaires. La technique utilisée pour la dépollution est l'adsorption dont la performance dépend d'un certain nombre de paramètres (le pH, la concentration, la vitesse d'agitation et la température). Différents modèle cinétiques, thermodynamiques et isothermes d'adsorption (Freundlich, Langmuir et Temkin) sont appliqués afin d'évaluer la capacité des matériaux étudiés à fixer les colorants. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation de la sciure de bois et du charbon actif dans la dépollution des eaux contaminées par les colorants textiles.

Mots clés : Adsorption, colorants textiles, sciure de bois, charbon actif.

Summary

The aim of this thesis is to test the effectiveness of two natural supports (sawdust and activated carbon from hair) in the retention of textile dyes namely brown Tubantin, Red bemacon, black bezaktiv, anthraquinonic orange, reactive violet and acid green 4G for water treatment contaminated by textile dyes. Adsorption is the technic used for depolluting; its performance depends on a certain number of parameters (pH, concentration, temperature and stirring speed). Kinetic, thermodynamic and adsorption isotherms models (Freundlich, Langmuir and Temkin) are applied to evaluate the capacity of each adsorbent to retain dyes. The results obtained showed the practical interest of the use of sawdust and activated carbon in the depolluting of water contaminated by textile dyes.

Keywords: Adsorption, textile dyes, sawdust, activated carbon.