



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق



Department of Process Engineering

N° d'ordre : M2...../GPM/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**Etude de l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène par un
charbon actif préparé par un déchet ligno-cellulosique local**

Présenté par

1- M^{elle} AZIRIA Roumaissa

Soutenu le 13/07/ 2021 devant le jury composé de :

Président	:	Pr BENTOUAMI Abdelhadi	Pr	U.Mostaganem
Examinatrice	:	Mme KHELLADI Malika	MAA	U.Mostaganem
Examinatrice	:	Dr BOUBEGRA Naima	MCA	U.Mostaganem
Invité	:	Dr BELHAINE Ali	MCB	U.Mostaganem
Encadrant	:	Dr TERMOUL Mourad	MCA	U.Mostaganem

Année universitaire : 2020-2021

Remerciements

"الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَذَا وَمَا كُنَّا لِنَهْتَدِيَ لَوْلَا أَنْ هَدَانَا اللَّهُ"

" سورة الأعراف " الآية 43 "

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à **Pr Bentouami Abdelhadi** pour avoir accepté de présider le jury. Ma reconnaissance, et mes sincères remerciements vont à mon encadrant **Dr Termoul Mourad** pour m'avoir dirigé tout au long de la réalisation de ce travail. Ses orientations, ses encouragements, sa compréhension, sa disponibilité constante m'ont été d'une précieuse aide. Je tiens à remercier également **Mme Khelladi Malika** et **Dr Boubegra Naima** pour avoir accepté d'examiner mon travail. Je tiens à remercier également **Dr Belhaine Ali** d'avoir accepté mon invitation à participer à ma soutenance. Je tiens à remercier également tous mes enseignants pour leurs bonnes orientations et pour leur aide précieuse. Je tiens à remercier également tous mes étudiants de Génie des Matériaux du département de Génie des Procèdes du l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère et mon père,

*Mon Mari(Hamza), Mon fils(Mouhammed), mes
frères (Abdeekader et Abdelhakim), ma sœur (Aicha) et
toute ma famille, Mes collègues et mes amis.*

Résumé

Le présent travail se consacre à l'élimination d'un colorant synthétique tel que le bleu de méthylène en solution aqueuse par des noyaux d'olive activés chimiquement. Les noyaux d'olive ont été trempés dans de l'acide phosphorique à 50 % pendant 3 h à 443 K. Après lavage, le produit a été activé dans une atmosphère inerte pendant 3 h à une température de chauffage de 1023 K sous courant de vapeur d'eau. Le charbon actif ainsi préparé a été caractérisé par l'adsorption du bleu de méthylène et d'indice d'iode. La capacité d'adsorption des quatre polluants a été déterminée en utilisant le modèle non linéaire de Langmuir appliqué aux isothermes d'adsorption. Cette étude a montré que le charbon actif issu des noyaux d'olive est capable d'adsorber efficacement du BM. La valeur de la capacité d'adsorption atteinte est la plus élevée (550,34 mg/g), tandis que pour le charbon actif de Merck, la capacité maximale d'adsorption est 333,52 mg/g. Cet adsorbant est plus performant que le charbon actif commercial.

Mots clés : charbon actif ; activation chimique ; noyaux d'olive, adsorption, Bleu de méthylène.

Abstract :

The present work focuses on the removal of a synthetic dye such as methylene blue in aqueous solution by chemically activated from olive stones. The olive stones were soaked in 50% phosphoric acid for 3 h at 443 K. After washing, the product was activated in an inert atmosphere for 3 h at a heating temperature of 1023 K under steam stream. The activated carbon thus prepared was characterized by the adsorption of methylene blue and iodine number. The adsorption capacity of the four pollutants was determined using the nonlinear Langmuir model applied to the adsorption isotherms. This study showed that olive stone-based activated carbon is capable of effectively adsorbing BM. The highest value of adsorption capacity achieved is 550.34 mg/g, while for Merck activated carbon, the maximum adsorption capacity is 333.52 mg/g. This adsorbent performs better than commercial activated carbon.

Keywords: activated carbon; chemical activation; olive stones, adsorption, methylene blue.

Sommaire

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Sommaire	
Liste des tableaux	
Liste des figure	
Introduction Générale	01
Chapitre I : Généralité sur les colorant	03
I. Introduction	03
I.1. Les colorants.....	04
I.1.1.Définitions	04
I.1.2. Utilisation des colorants.....	04
I.1.3. Classification des colorants	05
I.1.3.1. Classification des colorants selon leurs natures.....	05
I.1.3.1.1. Colorants naturel	05
I.1.3.1.2. Colorants synthétiques	05
I.1.3.2. Classification chimique.....	05
I.1.3.3. Classification tinctoriale.....	06
I.1.4. Bleu de méthylène	06
I.1.4.1. Définition.....	06
I.1.4.2. UTILISATION	07
I.1.4.2.2. Le bleu de méthylène chimiquement pur	07
I.1.4.2.1. Le bleu de méthylène aluné	07
I.1.4.3 Toxicité du bleu de méthylène.....	07
I.1.5. Toxicité des colorants.....	08
I.1.6. Procédés d'élimination des colorant.....	09
Chapitre II : L'adsorption et les adsorbants	11
II. Introduction.....	12

Sommaire

II.1. définition.....	12
II.2. Types d'adsorption.....	13
II.2.1. Adsorption physique (physisorption).....	13
II.2.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	13
II.3. Facteurs influents l'adsorption	13
II.4. Isothermes d'adsorption.....	14
II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	14
II.4.1.1. Isotherme de type I	14
II.4.1.2. Isotherme de type II	14
II.4.1.3. Isotherme de type III	14
II.4.1.4. Isotherme de type IV	14
II.4.1.5. Isotherme de type V.....	14
II.5. Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption.....	15
II.5.1. Modèle de Langmuir	15
II.5.2. Modèle de Freundlich	16
II.5.3. Modèle de Temkin	17
II.6. Généralités sur les adsorbants	17
II.6.1. Les charbons actifs	18
II.6.1.1. Définition	18
II.6.1.2. Le charbon actif comme adsorbant.....	18
II.6.1.3. Origine et fabrication	18
II.6.1.3.1. Origine	18
II.6.1.3.2. Fabrication	19
II.6.1.4. Différentes formes de charbon actif	19
II.6.2. Les propriétés des adsorbants	22
II.6.3. La surface spécifique	22
II.6.4. Domaines d'utilisations des charbons actifs	23

Sommaire

Chapitre III : Partie expérimentale	25
III.1. Préparation de l'adsorbant	26
III.2. Techniques de caractérisation du charbon actif	27
III.2.1. Détermination de la surface spécifique par le bleu de méthylène	27
III.2.2. Indice d'iode	28
III.2.2.1. Réactifs	29
III.2.2.2. Etalonnage de thiosulfate	29
III.2.2.3. Etalonnage de l'iode	30
III.2.2.4. Mode opératoire	30
III.2.3. pH de Point de Zéro Charge (pH_{pzc})	32
III.3. Application à l'adsorption	32
III.4. Préparation des solutions	33
III.5. Dosage par spectrophotométrie	34
III.5.1. Loi de Beer-Lambert	35
III.6. Etalonnage de la solution du Bleu de méthylène.....	36
III.7. Protocole expérimental	37
III.7.1. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption	37
III.8. Etudes la dose de l'adsorbant	39
III.9. Effet du pH de la solution du BM	40
III.10. Etude des isothermes d'adsorption	43
III.10.1. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène	43
Conclusion Générale	48

Liste des tableaux

Tableau III.1 : surface accessible à la molécule du bleu de méthylène des deux charbons actifs.

Tableau III.2 : valeurs d'indice d'iode des deux charbons actifs étudiés.

Tableau III.3 : Point de charge zéro des deux adsorbants.

Tableau III.4 : Quelques caractéristiques du bleu de méthylène.

Tableau III.5 : Valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations étalons du bleu de méthylène.

Tableau III.6 : résultats de l'effet du temps de contact pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs étudiés.

Tableau III.7 : résultats de l'effet de la dose de l'adsorbant pour adsorption du bleu de méthylène.

Tableau III.8 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène par les deux adsorbants. $C_0 = 500$ mg/L.

Tableau III.9 : Quantité adsorbée du bleu de méthylène par le charbon actif des noyaux d'olive.

Tableau III.10 : Quantité adsorbée du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck.

Tableau III.11 : constantes des trois modèles pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs.

Liste des figures

Figure I.1: Structure chimique du bleu de méthylène.

Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

Figure II.2: types d'isothermes d'adsorption.

Figure II.3 : Charbon Actif en Poudre (CAP).

Figure II.4 : Charbon Actif en Grain (CAG).

Figure II.5: Charbon Actif en tissu (CAT).

Figure II.6: Représentation schématique des différents types de pores.

Figure II.7: Représentation schématique de surface interne et externe d'un adsorbant.

Figure III.1: Méthode d'activation imposée aux noyaux d'olive.

Figure III.2 : Structure du bleu de méthylène.

Figure III.3 : Spectrophotomètre simplifié.

Figure III.4: La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Figure III.5 : Le pourcentage d'élimination en fonction du temps de contact pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs étudiés.

Figure III.6 : Le pourcentage d'élimination en fonction de la dose de l'adsorbant pour l'adsorption du bleu de méthylène ($C_0 = 500$ mg/L).

Figure III.7 : Le pourcentage d'élimination en fonction pH pour l'adsorption du bleu de méthylène ($C_0 = 500$ mg/L).

Figure III.8 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif de noyaux d'olive.

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société et motivée, à côté d'études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution. Le développement croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution ne cesse de contre.

Les eaux résiduaires des industries textiles sont, elles aussi, chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de valoriser un matériau agro-alimentaire non coûteux et existant localement en quantités importantes souvent non valorisées qui est les noyaux d'olive. Ce résidu a été utilisé après activation comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant cationique 'bleu de méthylène (BM)' choisi comme polluant modèle, à partir de solutions aqueuses. L'approche utilisée est l'étude d'équilibre d'adsorption en mode batch. L'influence de plusieurs paramètres tels que : le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et de la concentration initiale en colorant. Deux modèles simples et disponibles dans la littérature : modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin, ont été utilisés pour analyser les données expérimentales d'équilibre de l'adsorption ainsi obtenues.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé. Pour cela, notre plan de travail se divise en deux grandes parties : une partie théorique et une partie pratique.

➤ **Partie théorique** : qui est composée de deux chapitres :

Le chapitre I: c'est une synthèse bibliographique où nous détaillerons en générale la pollution de l'environnement par les colorants, dont en particulier, le bleu de méthylène

Le chapitre II : présente des généralités sur le processus d'adsorption, nous présenterons succinctement les charbons actifs, nous verrons ces modes de fabrication et ces principales caractéristiques.

Introduction générale

- **Partie pratique** : cette partie est consacrée à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude, les résultats expérimentaux et à leur interprétation. Dans lequel nous discuterons les résultats relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant préparé.
- A la fin, Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I :
**Généralités sur les
colorants**

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter des données bibliographiques sur différents types de colorants.

I.1. Les colorants :**I.1.1. Définitions :**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [1]. En générale, il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques [2].

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées [3].

L'auxochromes est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur un support, peut améliorer la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux [3].

Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans spectre visible (380 à 750 nm) [4].

I.1.2. Utilisation des colorants :

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

- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorants capillaires).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction,

- céramiques...
- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration,
- du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles [5].

I.1.3. Classification des colorants :

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou synthétique.

La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [1].

I.1.3.1. Classification des colorants selon leurs natures :**I.1.3.1.1. Colorants naturel :**

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procédés simples comme le chauffage ou le broyage.

I.1.3.1.2. Colorants synthétiques :

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimique, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final.

I.1.3.2. Classification chimique:

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement Chromophore, qui consiste le squelette nécessaire à coloration de la molécule [6,7].

I.1.3.3. Classification tinctoriale:

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxo-chromes [7].

I.1.4. Bleu de méthylène :

I.1.4.1. Définition :

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique, sa formule est $(C_{16}H_{18}N_3SCl)$ et sa masse molaire est de 319,85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure (I.1) [8,9].

Cette molécule existe sous deux formes :

- une forme oxydée bleue
- une forme réduite incolore

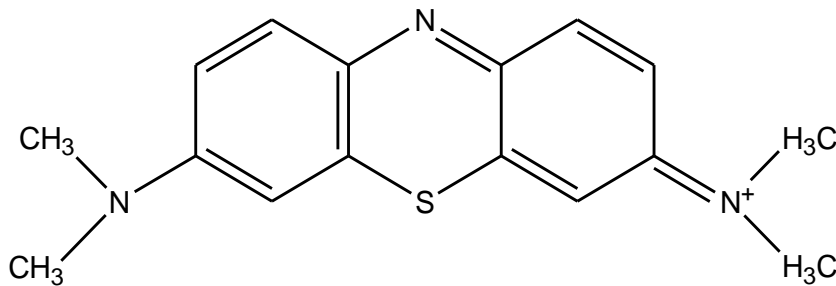


Figure I.1: Structure chimique du bleu de méthylène.

I.1.4.2. Utilisation :**I.1.4.2.1. Le bleu de méthylène chimiquement pur :**

Est peu utilisé en microscopie, sinon pour les colorations vitales où il fournit d'excellents résultats sur des tissus nerveux, sur des cellules vivantes isolées ou sur des organismes entiers (Protozoaires par exemples).

On utilise beaucoup plus souvent le sel double associé au chlorure de zinc. Le bleu de méthylène est en effet « pollué » par l'Azur de méthylène, qui se forme spontanément dans les solutions. En solution à 1 %, il est possible de l'utiliser pour une coloration nucléaire, mais nous lui préférons le bleu de toluidine, et la thionine, qui sont plus électifs, et fournissent des colorations plus nettes. Le bleu de méthylène n'est pas métachromatique.

Toutes les colorations de noyaux qui lui ont été attribuées dans la littérature sont dues en fait à la présence de ses deux dérivés : le violet et l'azur de méthylène. Une solution classique et bien connue, comme le bleu de Kühne, n'est efficace que grâce à leur présence.

C'est un système de relations complexes puisque le violet et l'azur de méthylène n'exercent leur pleine action qu'en présence de bleu de méthylène.

I.1.4.2.2. Le bleu de méthylène aluné :

Associé au rouge de ruthénium constitue une paire extraordinaire, à utiliser en histologie et cytologie végétales. Cette double coloration donne des couleurs variées dans les éléments lignifiés (liège en vert – bois en bleu – parenchyme en rose – sclérenchyme en violet).

La solution idéale consiste évidemment à travailler sur des coupes qui ont été réalisées au microtome après inclusion à la paraffine ou au PEG, puis collées sur lame avec l'albumine de Meyer. Il serait triste de ne pas tenter de conserver les résultats obtenus, qui sont spectaculaires.

I.1.4.3. Toxicité du bleu de méthylène:

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et

même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

L'exposition aiguë à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Par l'ingestion: irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [10].

I.1.5. Toxicité des colorants:

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcino-géniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel [11].

Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de baryum et de plomb.

Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [12].

Parmi les colorants industriels, nous sommes intéressés particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle [13].

I.1.6. Procédés d'élimination des colorants:

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. [14], Dans notre étude on s'intéresse par un procédé très important qui est le phénomène d'adsorption.

Le bleu de méthylène est couramment utilisé en adsorption comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène.

Depuis bien longtemps, le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination de gaz polluants de composés organiques et inorganiques toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant ce matériau fabriqué à l'échelle industriel possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants, et sa régénération qui est coûteuse.

Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant de matériaux nouveaux moins coûteux, issus pour la majorité d'entre eux de la nature, ou des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation. Ces matériaux ont été testés avec succès dans le domaine de traitement des eaux, pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques tels que les colorants et les métaux.

Dans ce paragraphe, nous allons citer quelques travaux récents effectués sur l'adsorption de bleu de méthylène par des biosorbants :

- Boumchita et al., (2016) [15], ont travaillé avec les épluchure de pomme terre. Il a été constaté que le processus d'adsorption pourrait être décrit par l'isotherme de Langmuir ($R^2=0,995$) et la quantité maximale d'adsorption est 32,70 mg/g.
- Khalfaoui A, (2012) [16] a travaillé avec les écorces d'orange et de banane qui est un déchet très abondant en Algérie. Les résultats obtenus de l'étude de la rétention du bleu de méthylène sur l'écorce ont montré que la rétention des épluchures de banane et d'orange est rapide où en a aboutis un taux

d'élimination de la matière polluante compris entre 90-98 % dans les premiers 20 min.

- Dans le travail de Baliti J et al, (2014) [17], l'utilisation de l'argile naturelle pour l'élimination du bleu de méthylène des eaux synthétiques a donné des résultats très satisfaisants, cette décoloration est de l'ordre 70%. Les résultats montrent que l'adsorption de cet effluent est influencée par plusieurs facteurs. Etant donné que l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la décoloration des eaux contaminées par ce polluant, ce qui est le cas pour le pH et la température. La modélisation du processus d'adsorption a montré qu'elle suit dans tous les cas étudiés le modèle du pseudo-second ordre, au temps que l'isotherme suit le modèle de Langmuir.
- Xiuli et al, (2011) [18] ont investi le déchet de feuille de lotus sous certaines conditions : temps de contact de 180 min, une masse d'adsorbant de 1 g et à pH acide. Les résultats trouvés ont montré que la capacité d'adsorption du BM était de 221,7 mg/g.
- Hao et al, (2011) [19] ont utilisé dans leur étude le déchet des exuvies (verre de soie), qui est un déchet agricole très répandu en Chine. Plusieurs paramètres ont été étudiés, et d'après les expériences un maximum d'adsorption a été observé à $\text{pH} > 7$.

Chapitre II :
L'adsorption
et
les adsorbants

II. Introduction :

Dans cette partie, nous exposons la suite de la synthèse bibliographique se rapportant à :

- ✚ Le processus d'adsorption et les paramètres la gouvernant. Des modèles d'isothermes d'adsorption simples comme ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin seront exposés.
- ✚ Les charbons actifs, dans lequel nous allons présenter les caractéristiques et traitements de surface des charbons actifs.
- ✚ L'application du charbon actif dans le processus de rétention des composés organiques.

II.1. Définition :

L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) vers une phase solide. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat et la mise en jeu de types d'interaction entre l'adsorbant et le soluté (potentiel d'adsorption). Il existe deux processus importants : la physisorption et la chimisorption [20, 21].

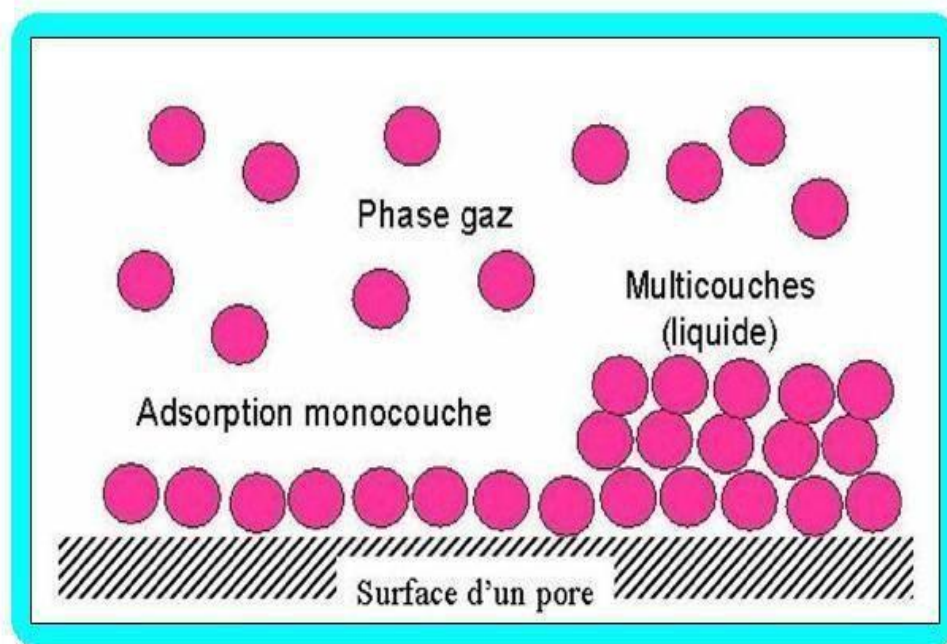


Figure II.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

II.2. Types d'adsorption :**II.2.1. Adsorption physique (physisorption) :**

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de Van Der Waals) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible qui ne s'accompagne d'aucune modification de la molécule adsorbée (son identité est conservée), qui se produit aux basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Cependant MATSON et MARK [22] préfèrent utiliser le terme d'adsorption non spécifique qui est due aux forces de Van Der Waals (attraction). Elles interviennent essentiellement entre la surface carbonée du support et le soluté.

II.2.2. Adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 Kcal/mole. Ce processus se produit à des hautes températures et, est caractérisé par son irréversibilité. Comme pour la physisorption Matson et al [22, 23] préfère employer le mot d'adsorption spécifique qui résulte de la présence de groupements fonctionnels oxygénés se trouvant sur les contours de tout le réseau cristallin. Dans ces conditions ils peuvent être à la base d'interaction se produisant entre les diverses molécules organiques et la surface du matériau (charbon actif). Ce qui peut donc conduire à la formation de complexes avec les groupements carbonyles présents à sa surface.

II.3. Facteurs influents l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [24, 25, 26] :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles.
- Les caractéristiques de l'adsorbé : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire.
- Les paramètres physiques : température, pH.

II.4. Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié.

II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue cinq classes principales des isothermes d'adsorptions [27, 28] :

II.4.1.1. Isotherme de type I :

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche monomoléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å.

II.4.1.2. Isotherme de type II :

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500 Å.

II.4.1.3. Isotherme de type III :

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbât est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

II.4.1.4. Isotherme de type IV :

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

II.4.1.5. Isotherme de type V :

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la poly couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des

isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [19]. De présents cinq types d'isothermes dans la figure (II.2).

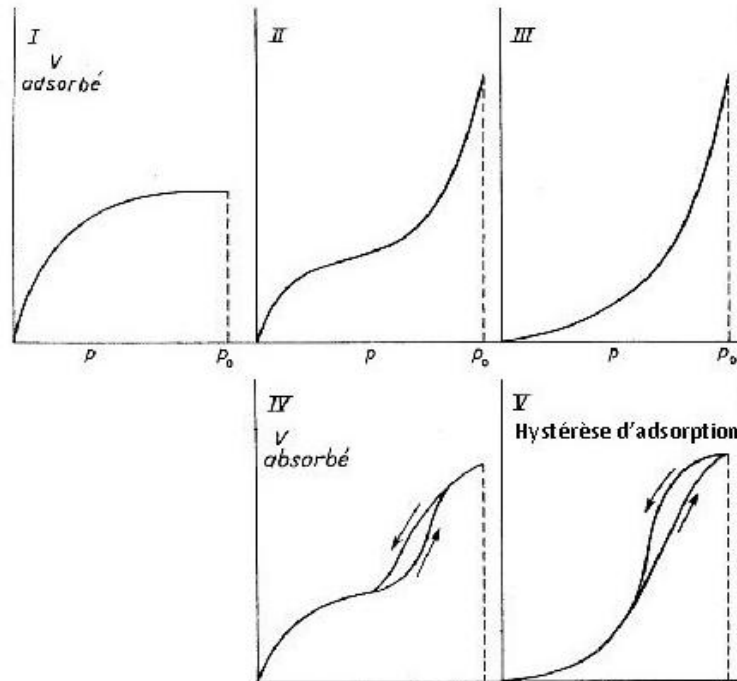


Figure II.2: types d'isothermes d'adsorption.

II.5. Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption :

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les trois modèles les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.5.1. Modèle de Langmuir :

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

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

$$\frac{x}{m} = \frac{K_m b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{II.1})$$

La linéarisation de l'équation (II.1) nous donne :

$$\frac{C_{eq}}{x/m} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_{eq} \quad (\text{II.2})$$

Où :

C_{eq} : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

x/m : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K_L : Constante spécifique à l'adsorbant ayant rapport avec l'énergie d'adsorption.

b : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

II.5.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (II.3)

$$\frac{x}{m} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (\text{II.3})$$

Où :

x/m : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

La constante $1/n$ adimensionnelle donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. La relation entre K_F et la capacité maximale d'adsorption b est :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (\text{II.4})$$

Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption

modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$). Il faut noter que si $1/n$ tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [29].

La linéarisation de l'équation (II.4) nous donne :

$$\text{Log } \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (\text{II.5})$$

II.5.3. Modèle de Temkin :

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison.

L'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante:

$$x/m = \frac{RT}{b_T} \times \ln(K_T \times C_{eq}) \quad (\text{II.6})$$

Où :

x/m : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g).

C_{eq} : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

R : constante universelle des gaz parfaits (J/mol. K).

T : température absolue (K).

b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol/g.mg), la constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption [30].

K_T : constante d'isotherme de Temkin (L/mg).

La forme linéaire du modèle de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{Rt}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (\text{II.7})$$

II.6. Généralités sur les adsorbants :

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et terres colorantes, puis à la fin du XIXème siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées. Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus ou moins grande, celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de masse du

solide. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité. Ainsi, les distributions de taille des grains et des pores sont des propriétés importantes. Les adsorbants sont divisés en deux catégories : polaires comme le gel de silice, l'alumine... etc, et les adsorbants non polaires comme le charbon actif [31].

II.6.1. Les charbons actifs :

Les charbons actifs sont d'origines végétales, minérales et animales. Ils ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle et agricole de l'homme.

Les charbons actifs ont un pouvoir adsorbant très élevé et ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération des solvants volatiles, la fixation des colorants et le traitement des gaz.

II.6.1.1. Définition:

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m²/g d'où sa grande capacité d'adsorption. La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [32].

II .6.1.2. Le charbon actif comme adsorbant:

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [33].

Notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [34].

II.6.1.3. Origine et fabrication:

II .6.1.3.1. Origine:

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire. Pour des recherches

spécifiques, on peut avoir recours à des produits carbonisés comme le sucre qui donne du charbon actif chimiquement pur [35].

II.6.1.3.2. Fabrication :

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

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 700 °C et 1000 °C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400 °C et 600 °C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale [36, 37].

II.6.1.4. Différentes formes de charbon actif :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG), soit sous forme de fibres (FCA). Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.



Figure II.3 : Charbon Actif en Poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé. Il est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification. Il est aussi ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une interoxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue. L'utilisation de CAP a donc prouvé son efficacité mais un problème demeure celui de la régénération du CAP. La tendance actuelle à la minimisation des déchets ne permet pas d'envisager pour le futur un fonctionnement à CAP perdu. Or la régénération du CAP est difficilement envisageable in situ. De plus c'est un procédé coûteux. C'est la raison pour laquelle nous souhaitons trouver un matériau alternatif au CAP.

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur. Généralement le charbon actif granulé est caractérisé par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau. La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications [38].



Figure I.4 : Charbon Actif en Grain (CAG)

Le charbon actif est aussi disponible dans des formes spéciales telles qu'étoffes et fibres. Tissu charbon actif est une forme unique de charbon proposé sous forme d'un textile tissé. Il constitue un élément filtrant hautement efficace doté d'une capacité d'adsorption importante d'un grand nombre de vapeurs, polluants et odeurs d'origine organique. Sa forme textile permet de le découper facilement afin de l'adapter aux vitrines de stockage et d'exposition, ou pour doubler les panneaux au dos des peintures, dessins et textiles. Sa souplesse d'emploi permet de le plisser ou de le coudre le cas échéant. Le tissu charbon actif est utilisé dans le doublage de vitrines, de boîtes d'exposition, d'encadrement, etc.



Figure II.5: Charbon Actif en tissu (CAT).

II.6.2. Les propriétés des adsorbants:

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure II.6).

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

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.
- Les méso-pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- Les macro-pores de diamètre supérieur à 50 nm.

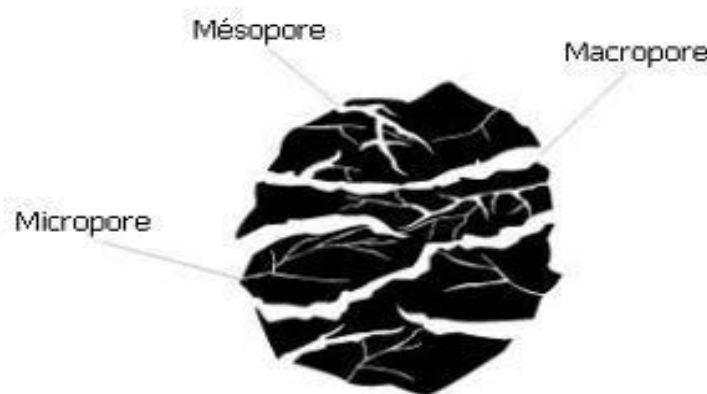


Figure II.6: Représentation schématique des différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les méso-pores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption.

II.6.3. La surface spécifique [39]:

La surface spécifique ou aire massique (en m^2/g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure II.7).

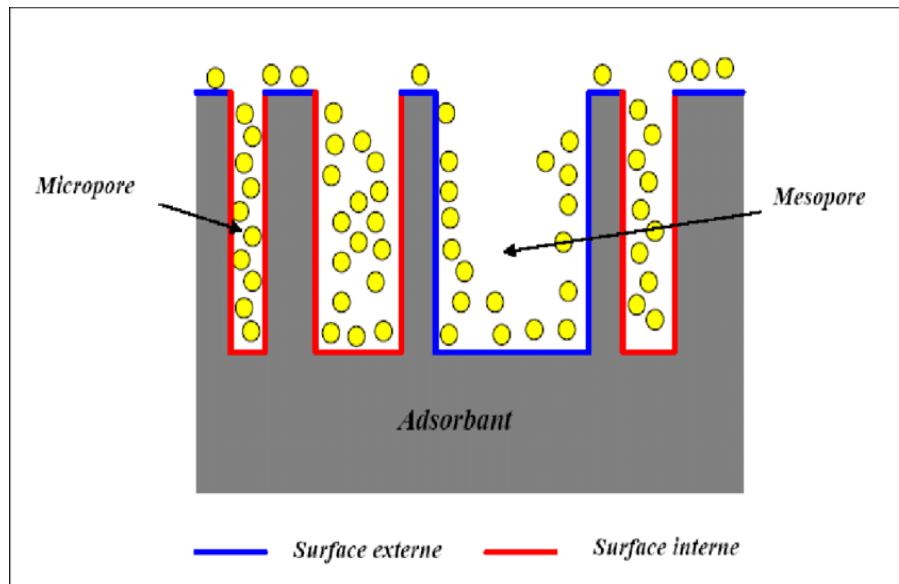


Figure II.7: Représentation schématique de surface interne et externe d'un adsorbant

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.

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

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

II.6.4. Domaines d'utilisations des charbons actifs [40]:

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme :

- Traitement des eaux potables et résiduaires.
- Purification de produits industriels.
- Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
- Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.

- Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.
- Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées.

Les études faites sur l'utilisation du charbon actif comme support bactérien montrent que :

- Les charbons actifs possèdent une texture idéale pour le développement bactérien.
- Le charbon actif n'a pas un rôle bactérien sélectif, en effet plusieurs sortes de bactéries sont observées, généralement des bactéries ciliées.
- Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries.

Chapitre III :

Partie expérimentale

III. 1. Préparation de l'adsorbant :

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de valoriser un déchet végétal provenant du dénoyautage des olives. Les noyaux d'olive sont traditionnellement utilisés pour la combustion ou sont inutilisés. Ils sont durs et peuvent représenter un bon précurseur pour la préparation de charbon actif de bonne résistance mécanique et capacité d'adsorption élevée.

Dans ce chapitre nous allons présenter l'origine d'adsorbant utilisé, le protocole de sa préparation, l'étude d'adsorption (optimisation et isotherme) de colorant choisi et nous terminerons par une petite étude comparative des résultats trouvés et ceux d'adsorption du bleu de méthylène (BM) par un charbon actif commercial (Merck).

Les noyaux d'olive ont été séchés au soleil pendant deux ou trois jours, puis à l'étuve pendant 24 heures à 110 °C. Le matériau, consiste en une activation chimique par un agent déshydratant. Cet agent est l'acide phosphorique de concentration massique 50 %. Le matériau est imprégné pendant 2 heures 30 minutes à une température de 170 °C. Cette imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Le matériau est ensuite lavé une dizaine de fois jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif. Après séchage, le matériau traité placé dans un four tubulaire. L'activation a été effectuée à une température de 750 °C sous du vapeur d'eau pendant 3 heures. La figure III.1 schématise la procédure d'activation chimique appliquée aux noyaux d'olive. Le charbon obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N) pour éliminer l'excès de l'acide phosphorique durant le processus de l'activation, ensuite lavé une dizaine fois avec du l'eau distillée. Après séchage à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures, le charbon actif a été tamisé par un tamiseur (*Retsch 5657 HAAN I, type Vibro*) à un diamètre <0,071 mm du fait qu'il présente un taux d'adsorption élevé par rapport à d'autres ouvertures. Finalement, le charbon actif a été gardé dans des récipients hermétiques placés dans un dessiccateur.

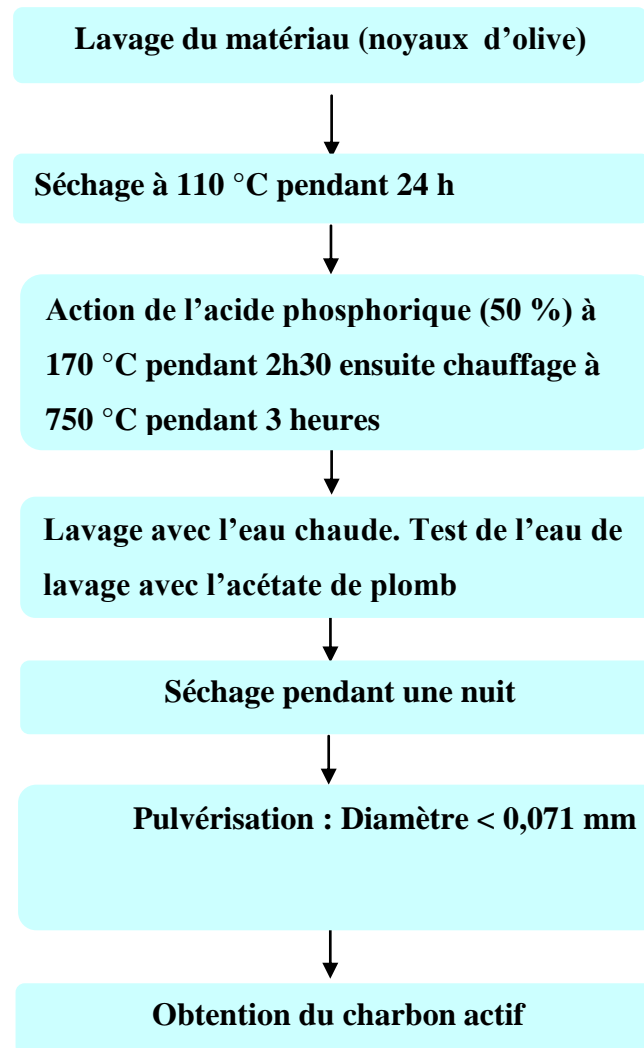


Figure III.1: Méthode d'activation imposée aux noyaux d'olive.

III.2. Techniques de caractérisation du charbon actif :

Les méthodes de caractérisation adaptées sont : la détermination de l'indice d'iode pour la microporosité, l'indice du bleu de méthylène pour la mésoporosité, enfin la détermination des du pH de point de charge zéro ou nulle (pH_{PCZ}).

III.2.1. Détermination de la surface spécifique par le bleu de méthylène:

Le bleu de méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface spécifique d'un adsorbant, de ce fait une masse 0,1 g de charbon actif étudié est agitée avec 25 mL de solution en bleu de méthylène à des concentrations différentes, le mélange est filtré et analysé. On trace l'isotherme de Langmuir linéarisée et on détermine la capacité maximale, la surface spécifique est calculée par l'équation suivante :

$$A_{sp} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (\text{III.1})$$

A_{sp} : la surface spécifique (m^2/g).

b : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

S : surface occupée par une molécule de bleu méthylène (119 \AA^2).

M_m : la masse molaire du bleu de méthylène hydraté ($319,86 \text{ g}/\text{mol}$).

Avec : N : le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$)

Tableau III.1 : surface accessible à la molécule du bleu de méthylène des deux charbons actifs.

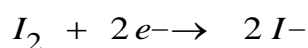
Adsorbant	$A_{sp(BM)} (\text{m}^2/\text{g})$
Noyaux d'olive activés	1087
Charbon actif (Merck)	800

L'indice du bleu de méthylène est déterminé pour estimer la mésoporosité d'un adsorbant solide étant donnée que cette molécule occupe une surface de 119 \AA^2 . La valeur de S_{BM} indique que la surface disponible est dépend de la plus grand taille de molécule du bleu de méthylène. La plus grande valeur de S_{BM} a été trouvée pour le charbon actif de noyaux d'olive par rapport à l'autre charbon. Cependant, la présence des groupements fonctionnels avait aussi une influence sur l'assimilation de l'adsorbat en fournissant des sites pour l'adsorption supplémentaire. Cela peut être la raison d'une grande capacité d'adsorption.

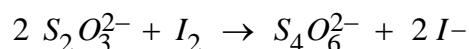
III.2.2. Indice d'iode :

L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de $0,02 \text{ N}$ [41] a été déterminé par iodométrie.

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



Des agents fortement réducteurs tels que le chlorure stanneux, l'acide sulfureux, le sulfure d'hydrogène et le thiosulfate de sodium réagissent avec l'iode même en solution acide.



Une solution d'iode dans une solution d'iodure aqueuse de potassium a une couleur intense jaune à marron. Une goutte d'une solution 0,1 N d'iode confère une couleur pâle jaune à 100 mL d'eau de telle sorte que l'iode peut lui même servir d'indicateur dans une solution incolore.

Le test peut être rendu plus sensible en utilisant une solution d'empois d'amidon (ou de thiodène). L'amidon réagit avec l'iode en présence d'iodure pour former un complexe bleu intensément coloré, qui est visible à des concentrations d'iode faibles. Ainsi 100 mL d'eau contenant 0,05 – 0,1 g d'iodure de potassium et quelques mL de solution d'amidon à 1 % prend une coloration bleue distincte par l'addition d'une goutte de solution d'iode 0,1 normale. Le grand mérite de cette méthode est qu'elle est peu chère. Cependant, lors du titrage de l'iode, il faut ajouter la solution d'amidon juste avant le point d'équivalence car la formation d'un complexe insoluble avec l'iode empêche l'addition de l'indicateur plus tôt dans la réaction.

III.2.2.1. Réactifs :

- Solution d'iode (0,1 N) ;
- Solution thiosulfate de sodium pentahydraté (0,1N) ;
- Solution d'amidon (1 %) dans l'eau bouillante ;
- Acide chlorhydrique (5 % v/v) ;
- Solution bichromate de potassium (0,1 N)
- Solution d'iodure de potassium (0,1 N)

III.2.2.2. Etalonnage de thiosulfate :

Le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (Merck) est de grande pureté et c'est un réducteur conformément à la réaction précédente avec l'iode. L'iodate de potassium, le bromate de potassium, le cuivre, l'iode, le potassium bichromate, le permanganate de potassium ou le sulfate cérique peuvent être utilisés pour le titrage de la solution de thiosulfate (qui peut être utilisée après une conservation de 15 jours après préparation). Pour titrer la solution de thiosulfate préparée, on peut suivre la procédure suivante : Pipeter 25 mL de bichromate de potassium et transmettre dans une flacon conique, ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis ajouter 15 mL d'iodure de potassium et titrer le thiosulfate en le laissant couler de la burette. Lorsque la plupart de l'iode a réagi au vu de la pâleur de la solution, ajouter 2 mL d'empois d'amidon. La couleur change vers le bleu. Continuer à ajouter le thiosulfate gouttes à gouttes, tout en agitant constamment, jusqu'à

changement de la couleur du bleu vers le vert. Accomplir un titrage en blanc en utilisant de l'eau distillée au lieu de la solution de bichromate de potassium. Répéter la procédure avec deux autres solutions de bichromate (25 mL). Calculer la normalité de la solution de thiosulfate.

III.2.2.3. Etalonnage de l'iode :

Transmettre 25 mL de la solution d'iode étudiée dans un Erlenmeyer de 250 mL, diluer à 100 mL et verser le thiosulfate de la burette jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. Ajouter 2 mL d'empois d'amidon et continuer à verser la solution de thiosulfate lentement jusqu'à ce que la solution devienne incolore. Répéter le titrage avec deux autres volumes de solution d'iode de 25 mL. Calculer la normalité de la solution d'iode.

III.2.2.4. Mode opératoire :

Pour déterminer l'indice d'iode de nos adsorbants nous avons suivi le protocole ci-dessous:

Peser avec précision 0,2 gramme de charbon en poudre et l'introduire dans un Erlenmeyer de 250 mL. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique et agiter jusqu'à ce que le charbon soit mouillé. Ensuite, placer l'Erlen sur une plaque chauffante, faire bouillir pendant 30 secondes. Laisser refroidir à la température ambiante et ajouter 100 mL de la solution titrée de l'iode 0,1 N, boucher le flacon immédiatement et agiter vigoureusement pendant trente secondes. Filtrer à travers le papier Whatman N° 2. Mélanger le filtrat et en prendre 50 mL pour transférer dans un autre Erlen de 250 mL puis titrer avec la solution titrée de thiosulfate. Ajouter à la fin du titrage 2 mL d'empois d'amidon. Enregistrer le volume final de thiosulfate ajouté et calculer l'indice d'iode comme suit :

$$\text{Indice d'iode} = ((V_2 - V_1) \times N \times 126,93) / m \quad (\text{III.2})$$

Où

m : La masse de charbon actif (g).

V_2 : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V_1 : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée.

Calcul de l'indice d'iode dans le cas où la concentration de l'iode résiduaire du filtrat diffère de 0,02 N :

Calculer la molarité résiduaire du filtrat R :

- $R = V_2 \times 0,001$ où V_2 est le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage de l'iode après adsorption. Si R n'est pas compris entre 0,004 et 0,017 M, la procédure doit être

répétée en utilisant une masse d'échantillon différente. Si R est compris entre 0,004 et 0,017 M, calculer le facteur de correction D .

$$D = \left[\frac{0,01}{R} \right]^{0,165} \quad (\text{III.3})$$

Calculer l'indice d'iode en mg d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{[1269,3 - (V \times 27,92)] \times D}{m} \quad (\text{III.4})$$

Où m est la masse de l'échantillon.

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin de comparer le charbon actif obtenu avec celui du charbon actif commercial, nous avons mesuré cet indice pour ces adsorbants et les avons regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : valeurs d'indice d'iode des deux charbons actifs étudiés

Adsorbant	Noyaux d'olive activés	Charbon actif (Merck)
Indice d'iode (mg/g)	1012,4	828,142

Les résultats montrent que le matériau préparé à partir des noyaux d'olive présente la valeur d'indice d'iode la plus élevée, suivi du charbon actif de Merck. Cette valeur obtenue montre que l'activation chimique telle qu'appliquée aux noyaux d'olive permet d'obtenir un matériau plus poreux que le charbon actif commercial. Donc, à partir des valeurs de l'indice d'iode, on peut dire que les noyaux d'olive activés ont une microporosité plus importante, ce qui est une très bonne valeur car un bon charbon actif doit avoir une valeur d'iode > 900 mg/g. Cette valeur aussi indique que les noyaux d'olive présentent une plus grande capacité à adsorber les molécules de petite taille.

III.2.3. pH de Point de Zéro Charge (pH_{pzc}) :

Le pH_{PZC} est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) sont placés dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré, 0,15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $pH (final)=pH (initial)$ c'est le pH_{PZC} du charbon.

Adsorption de soluté sur une surface solide est dépend fortement le pH de la solution ainsi que le pH_{PZC} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{PZC} . Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau III.3

Tableau III.3 : Point de charge zéro des deux adsorbants.

Charbon actif	pH_{pzc}
Noyaux d'olive	2,7
Merck	6,45

L'activation chimique des noyaux d'olive par l'acide phosphorique augmente les groupements fonctionnels acides. Le pH_{PZC} est de 2,7, au-delà de cette valeur de pH du charbon ($pH > pH_{PZC}$) a favorisée l'adsorption beaucoup plus les substances chargées positivement tel que le bleu de méthylène. A valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{PZC} ($pH < pH_{pzc}$), la surface du charbon étant chargée positivement et la substance à éliminée chargée positivement, il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption. Pour le charbon actif Merck, le pH_{zpc} est 6,45.

III.3. Application à l'adsorption :

Nous avons examiné l'adsorption sur les deux charbons actifs, le bleu de méthylène. Le choix de cette molécule a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par leur facilité de dosage dans l'eau. Le bleu de méthylène constitue en outre un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs.

La nomenclature chimique du bleu de méthylène est le chlorure de méthylthionium ou thiazine, et sa formule brute est $C_{16}H_{18}Cl.N_3S$. La figure III.2 représente la formule chimique du bleu de méthylène et le tableau 12 regroupe quelques caractéristiques de ce colorant.

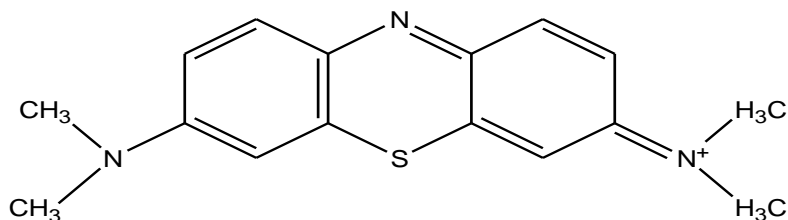


Figure III.2 : Structure du bleu de méthylène.

Tableau III.4 : Quelques caractéristiques du bleu de méthylène [42]

Synonymes	Chlorure de méthylthionium ou thiazine
Formule brute	$C_{16}H_{18}Cl.N_3S$
Provenance	Merck
Masse molaire (g/mol)	319,86
pH de solution aqueuse	6,8 environ
Solubilité dans l'eau (g/L) à 25 °C	50
Point d'ébullition (°C)	//
Point de fusion (°C)	180
Couleur	Bleu foncé
type	Colorant anionique

III.4. Préparation des solutions :

Afin de voir la solubilité du colorant à éliminer, nous avons préparé des concentrations connues. Les solutions aqueuses du colorant étudié de concentrations connues par dissolution des quantités exactes par pesée dans l'eau distillée.

III.5. Dosage par spectrophotométrie :

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de *colorimétrie* pour tout spectre enregistré dans le visible.

L'absorptionmétrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus importante. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu absorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La colorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

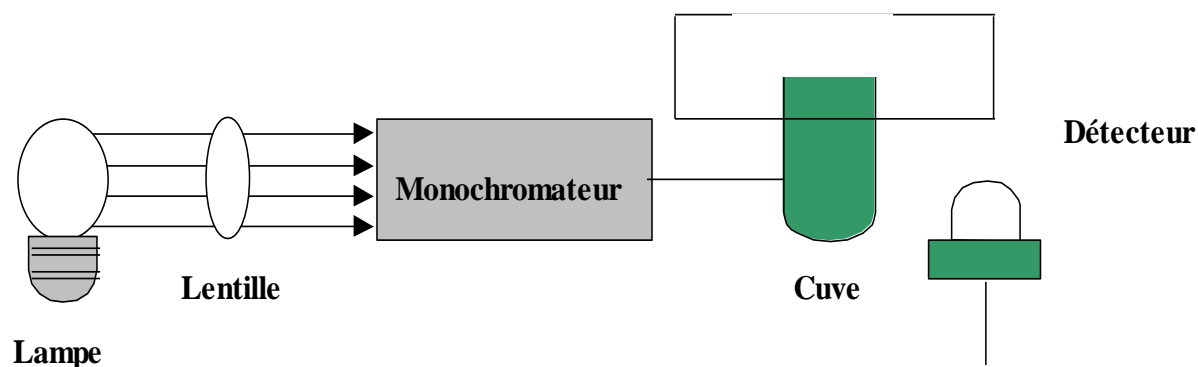
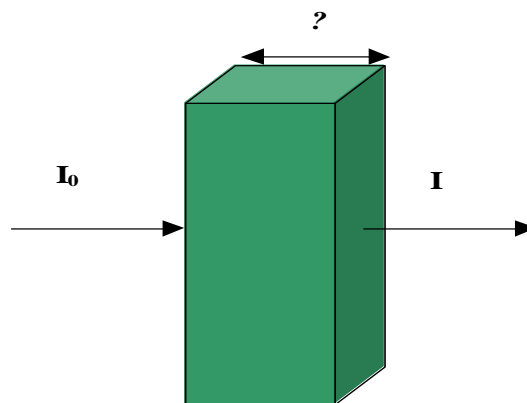


Figure III.3 : Spectrophotomètre simplifié.

D'absorption dans les domaines ultra violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

III.5.1. Loi de Beer-Lambert :

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.



La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \log(I_0/T) = k C \ell \quad (\text{III.5})$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ : épaisseur de la cuve.

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient k est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,2$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3 %. A partir de cette valeur nous avons considéré que le détecteur reçoit une intensité lumineuse trop faible et perd ainsi en sensibilité. Ce choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini (0-1,2), les solutions seront diluées. La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant.

Nous avons utilisé dans notre étude un spectrophotomètre type *Optizen 2120 UV* permettant de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde. Le domaine de linéarité pour absorbance varie entre 0 et 1,2. La cuve utilisée est une cuve en quartz de 1 cm de longueur.

III.6. Etalonnage de la solution du Bleu de méthylène :

Nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, à avoir $A < 1,2$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour chaque substance étudié en fonction de la concentration (C). Les résultats de l'absorbance sont regroupés dans le tableau III.5 et la représentation graphique de la courbe d'étalonnage dans la figure III.4.

Tableau III.5 : Valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations étalons du bleu de méthylène.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7
Concentration (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6
Absorbance <i>Optizen</i>	0	0,118	0,220	0,335	0,455	0,600	0,714

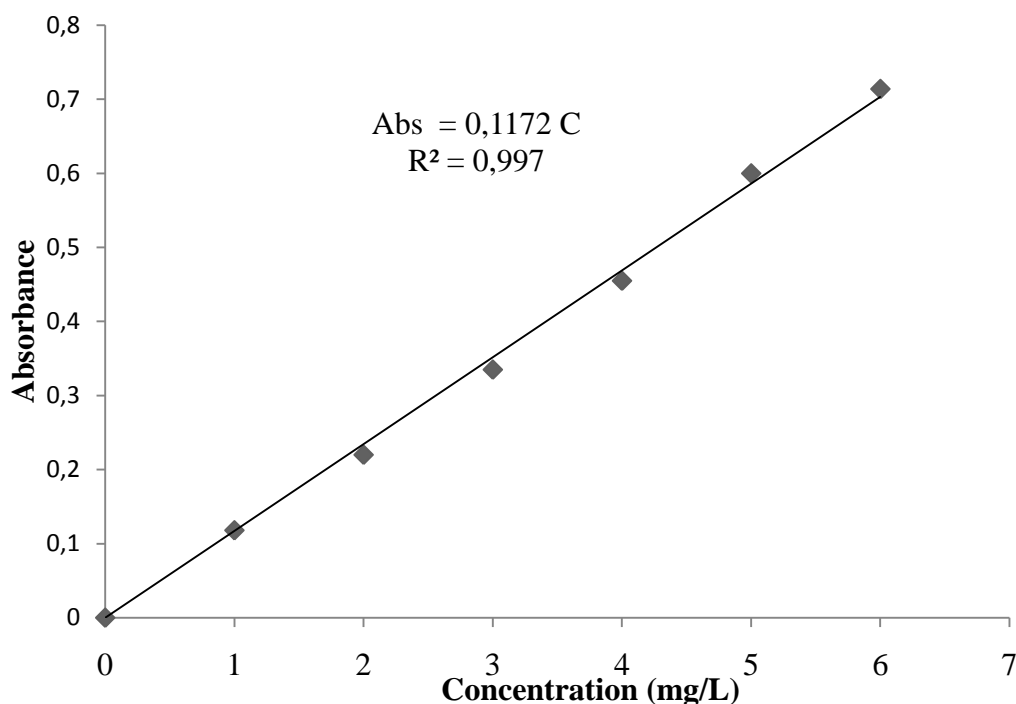


Figure III.4: La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du bleu de méthylène est : $A = 0,1172 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,997$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

III.7. Protocole expérimental :

Les paramètres d'adsorption des charbons actifs étudiés ont été déterminés en étudiant l'adsorption sur ces charbons du bleu de méthylène en fonction du temps, de la dose de l'adsorbant et de pH.

III.7.1. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption :

L'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbant nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption (pseudo-équilibre d'adsorption rapide). Les essais d'adsorption ont été réalisés en système batch. Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité fixée de bleu de méthylène depuis leur mise en contact jusqu'à 480 min d'agitation. Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés de solution concernée de concentration de 500 mg/L

pour le bleu de méthylène. Cette concentration a été choisie arbitrairement pour les deux charbons actifs. Les solutions de ce colorant ont été successivement mises en contact avec 0,1 g de chacun des adsorbants utilisés. Les solutions ont été analysées au bout de 30 min jusqu'à 360 min. La centrifugation en vue de la séparation du charbon actif et de l'adsorbat a été effectuée à 4000 rpm pendant 20 minutes dans une centrifugeuse. Les concentrations résiduelles des centrifugeas sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique. Les différents résultats obtenus sont tracés graphiquement sous la forme :

$$\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} = f(t) \quad (\text{III.6})$$

Tableau III.6 : résultats de l'effet du temps de contact pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs étudiés.

Temps (min)	Charbon actif des noyaux d'olive			Charbon actif de Merck		
	abs	Ceq	%	abs	Ceq	%
30	1,0377	25,125	94,7633	0,2648	64,116	86,6366
60	0,0946	0,7326	99,8473	0,046	0,3562	99,9258
120	0,0148	0,1146	99,9761	0,02	0,1549	99,9677
240	0,006	0,0464	99,9903	0,0155	0,1204	99,9749
360	0,0033	0,0255	99,9947	0,0146	0,1134	99,9764

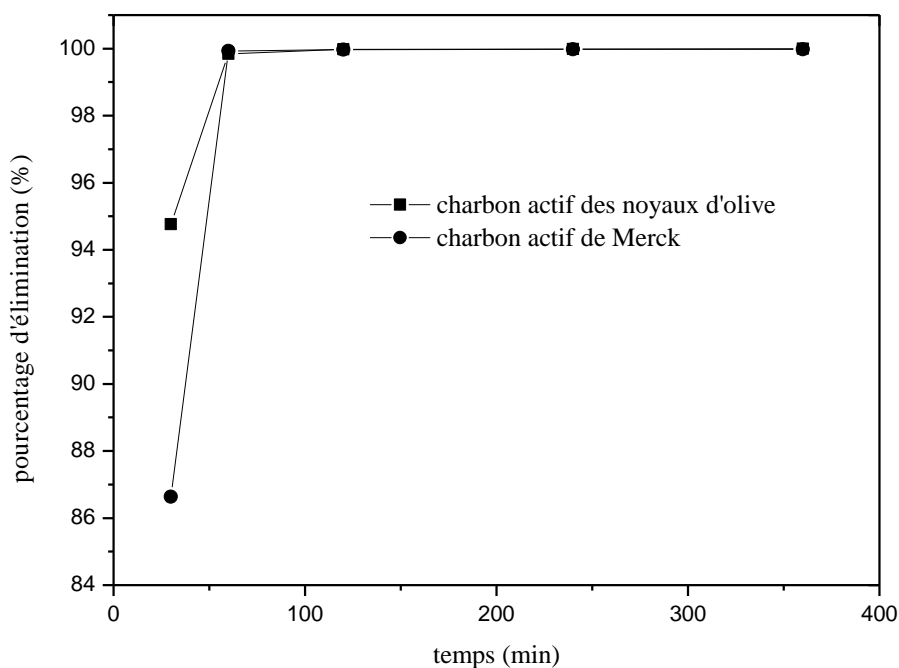


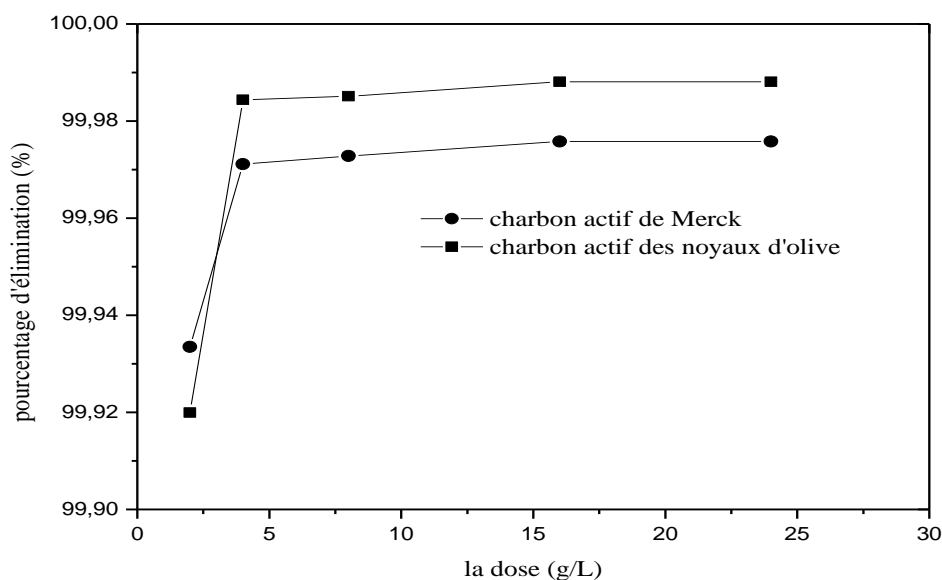
Figure III.5 : Le pourcentage d'élimination en fonction du temps de contact pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs étudiés.

III.8. Etudes la dose de l'adsorbant :

L'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs étudiés avec des doses comprises entre 2 et 24 g/L a été étudiée dans les mêmes conditions (température ambiante, vitesse d'agitation et concentration initiale 500 mg/L). La figure III.6 montre que le pourcentage d'élimination est différent pour les deux adsorbants et il augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employé. Les résultats détaillés sont regroupés dans le tableau III.7. Nous remarquons que pour le bleu de méthylène une dose de charbon actif de 4 g/L a été trouvée. Cette dose présente le taux d'adsorption le plus élevé pour les charbons actifs. Par conséquent, cette concentration d'adsorbant a été utilisée pour toutes les manipulations.

Tableau III.7 : résultats de l'effet de la dose de l'adsorbant pour adsorption du bleu de méthylène

Dose (g/L)	Charbon actif des noyaux d'olive			Charbon actif de Merck		
	abs	Ceq	%	abs	Ceq	%
2	0,0548	0,4251	99,9335	0,0672	0,40031	99,91994
4	0,0239	0,1851	99,9711	0,0131	0,078	99,9844
8	0,0225	0,1742	99,9728	0,0125	0,07446	99,98511
16	0,02	0,1548	99,9758	0,01	0,05954	99,98809
24	0,02	0,1548	99,9758	0,01	0,05954	99,98809

**Figure III.6** : Le pourcentage d'élimination en fonction de la dose de l'adsorbant pour l'adsorption du bleu de méthylène ($C_0 = 500$ mg/L).**III.9. Effet du pH de la solution du BM :**

Les études préalables ont montré que la capacité d'adsorption augmente lorsque que le pH diminue. Donc, le paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption.

Nous avons étudié quatre valeurs de pH pour l'adsorption du **bleu de méthylène** à une concentrations initiale de 500 mg/L pour les deux charbons actifs. Nous avons mené une série

d'expériences avec des pH variables : 3,2, 5, 6,5 et 9. L'ajustement de pH à ces valeurs a été effectué en utilisant une solution de HCl de 0,1 N pour les pH acides et une solution de NaOH de 0,1 N pour les pH basiques. Les résultats d'adsorption de ces composés en fonction du pH sont résumés dans le tableau III.8. La figure III.7 montre graphiquement les résultats de l'effet du pH.

Tableau III.8 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène par les deux adsorbants. $C_0 = 500$ mg/L.

pH	Charbon actif des noyaux d'olive			Charbon actif de Merck		
	abs	Ceq (mg/L)	%	abs	Ceq (mg/L)	%
3,2	0,302	73,123	85,3754	0,52	251,816	49,6368
5	0,386	93,462	81,3076	0,608	294,43	41,114
6,5	0,504	122,0338	75,5932	0,544	263,438	47,3124
9	0,486	117,675	76,465	0,408	217,578	56,4844

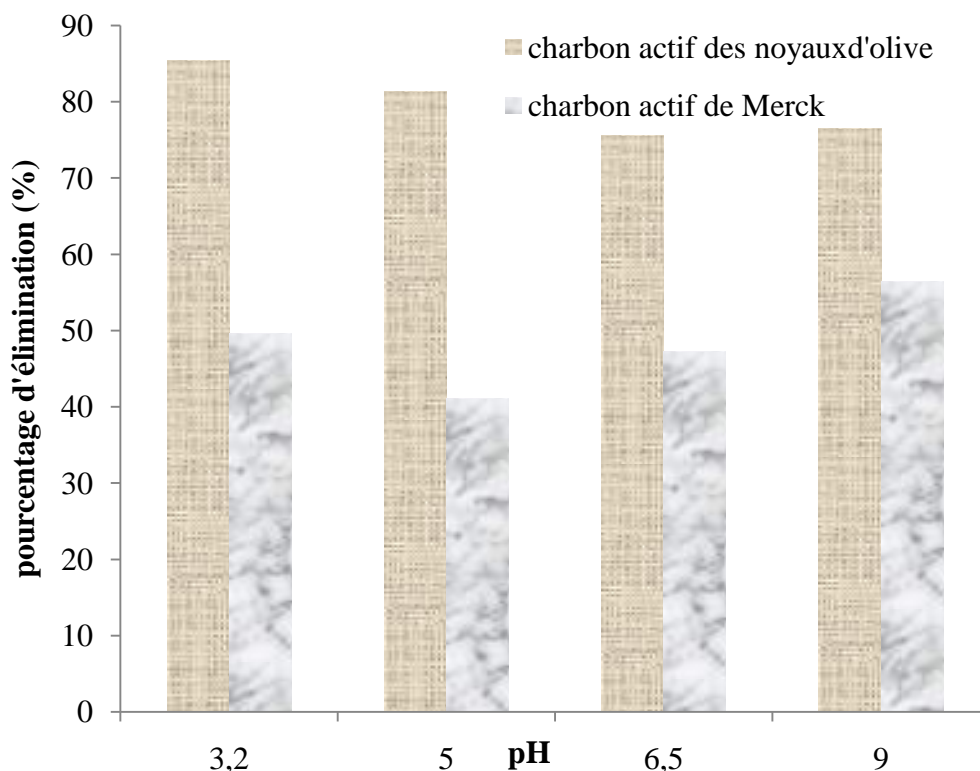


Figure III.7 : Le pourcentage d'élimination en fonction pH pour l'adsorption du bleu de méthylène ($C_0 = 500$ mg/L).

On peut observer sur la même figure que le meilleur pourcentage d'élimination du bleu de méthylène est obtenu à la valeur du pH de 3,2 pour le charbon actif issu des noyaux d'olive tandis que pour le charbon actif commercial, ce dernier est observé à la valeur de pH 9. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour les adsorbants utilisés.

Quelques chercheurs ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif (Norit) a atteint la capacité maximale autour d'une valeur de pH 3 à 4 [43]. Ce domaine de pH correspond au pH de point de charge zéro. Pour le charbon actif de noyaux d'olive le pH_{PZC} 2,7, au pH inférieur à ce point, le proton est en concurrence avec les cations du colorant. A un pH au-delà de ce point, la charge à la surface du charbon actif change et devient négative, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des cations de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour le bleu de méthylène. Lorsque le pH devient de plus basique, il y a une compétition entre les ions OH^- dans la solution et la charge négative du charbon actif diminuant ainsi l'adsorption.

Nous observons pour le charbon actif de Merck une évolution parallèle de la quantité d'adsorption avec une valeur de pH de 9 vis-à-vis au pH_{PZC} du charbons autour de 6,5. On peut aussi expliquer cette variation par la nature de la surface du charbon actif utilisé. Les caractéristiques de ces adsorbants utilisés en terme de la surface spécifique, la micro et la mésoporosité, et les groupements fonctionnels à la surface doivent être, elles aussi, prise en compte.

III.10. Etude des isothermes d'adsorption :

Rappelons qu'à température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant x/m (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L).

III.10.1. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène peut servir à caractériser la mésoporosité des charbons actifs. Dans une série de béchers, on introduit successivement 0,1 g de charbon actif à base de noyaux d'olive qui est mis en contact avec 25 mL de la solution du bleu de méthylène de concentration initiale C_0 variant de 300 mg/L à 2800 mg/L, l'ensemble est agité pendant un temps de contact de 2 heures. Puis le filtrat est analysé et on calculé la quantité x/m (mg/g).

Les résultats d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de noyaux d'olive sont regroupés dans tableau III.9 et III.10, et représentés graphiquement sur la figure III.8. La littérature abonde dans la citation des études portant sur l'adsorption du bleu de méthylène.

La figure III.8 montre la modélisation non linéaire des trois modèles d'isothermes d'adsorption en utilisant le logiciel *OriginPro* 8.5. Les paramètres pour les trois modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme non linéaire des équations d'isotherme. Les paramètres et le coefficient de corrélation (R^2) sont récapitulés dans le tableau III.11 montre clairement la plus grande capacité d'adsorption par le charbon actif des noyaux d'olive. L'accroissement de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale est du au fait qu'en présence d'une concentration élevée en adsorbat (masse en adsorbat élevée), Il y a donc un effet de masse. Plus la masse de soluté en solution est élevée plus grande est l'adsorption du soluté sur le charbon actif.

Tableau III.9 : Quantité adsorbée du bleu de méthylène par le charbon actif des noyaux d'olive.

C_0 (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	$C_{eq}/x/m$ (g/L)	$\text{Log}C_{eq}$	$\text{Log}x/m$
300	0,085	74,979	0,0011	-1,072	1,875
800	0,207	199,948	0,0010	-0,685	2,301
1300	0,393	324,902	0,0012	-0,405	2,512
1600	0,646	399,839	0,0016	-0,190	2,602
1900	0,920	474,770	0,0019	-0,036	2,676
2000	95,610	476,097	0,2008	1,981	2,678
2400	165,292	558,677	0,2959	2,218	2,747
2600	309,523	572,619	0,5405	2,491	2,758
2800	585,057	553,736	1,0566	2,767	2,743

Tableau III.10 : Quantité adsorbée du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck.

C_0 (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	$C_{eq}/x/m$ (g/L)	$\text{Log}C_{eq}$	$\text{Log}x/m$
800	0,097	199,976	0,00048	-1,014	2,3010
1300	2,298	324,426	0,00708	0,361	2,5111
1600	407,554	298,111	1,367	2,610	2,4744
1900	714,609	296,348	2,41138	2,854	2,4718
2000	670,516	332,371	2,01737	2,826	2,5216
2400	962,324	359,419	2,67745	2,983	2,5556
2600	1170,944	357,264	3,27753	3,069	2,5530
2800	1405,649	348,588	4,03241	3,148	2,5423

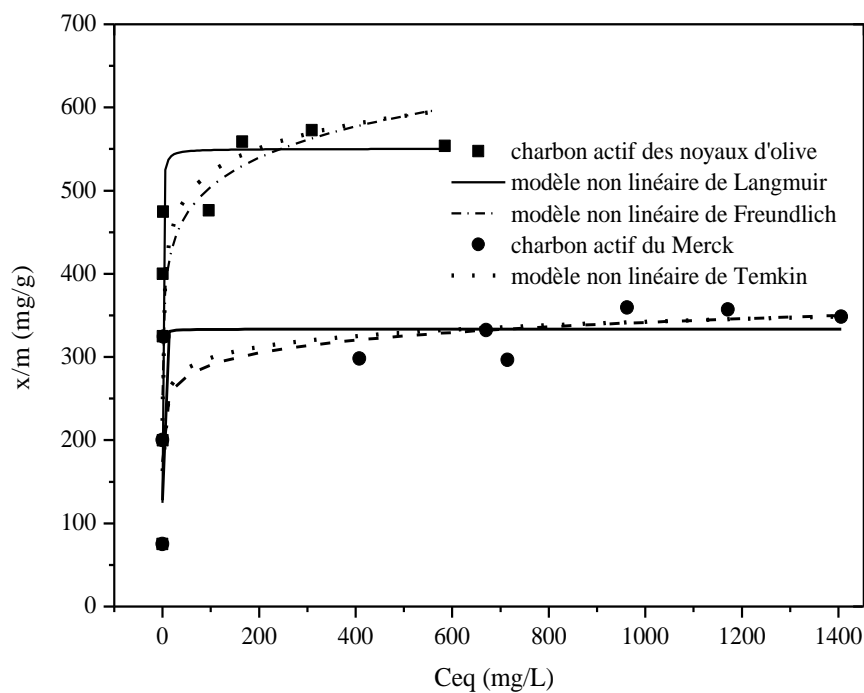


Figure III.8: Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif de noyaux d'olive.

Tableau III.11 : constantes des trois modèles pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le deux charbons actifs.

	Charbon actif de noyau d'olive	Charbon actif de Merck
Modèle de Langmuir		
b (mg/g)	550,340	333,525
K_L (L/mg)	3,464	8,542
R^2 (J/mol. K).	0,940	0,892
Modèle de Freundlich		
K_f ($mg^{1-\frac{1}{n}} \cdot L^{\frac{1}{n}} \cdot g^{-1}$)	322,915	209,430
n	10,320	14,120
R^2 (J/mol. K).	0,646	0,623
Modèle de Temkin		
B (J. mol/g.mg)	42,194	18,830
K_T (L/mg)	2357,126	78886,550
R^2 (J/mol. K).	0,706	0,660

L'adaptation du modèle de Langmuir pour les deux systèmes avec des coefficients de corrélation satisfaisants ($R^2 > 0,89$). K_L prend une valeur de 3,464 pour notre charbon actif et 8,542 pour le charbon actif de Merck. Ces valeurs de K_L indiquent que le charbon actif des noyaux d'olive et le charbon actif de Merck présentent une similarité des facteurs d'énergie pour l'adsorption du bleu de méthylène. La capacité d'adsorption pour le charbon actif de Merck est 333,525 mg/g, cette valeur est nettement inférieure à celle de 550,34 mg/g obtenue pour notre charbon actif. Nous pouvons dire que la forte adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif de noyaux d'olive est due probablement à la présence d'un grand nombre de moyens micropores. Rapporte que ces types de pores sont caractérisés par leur pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que le bleu de méthylène. Donc, notre charbon actif produit au laboratoire présente une excellente affinité pour le ce colorant.

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique [44]. Le modèle de Freundlich et de Temkin ne décrivent pas l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs étudiés.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude du processus d'activation chimique d'un déchet d'origine végétale lignocellulosique largement disponible en Algérie.

Nous avons divisé notre étude en deux parties :

- Dans la première partie, nous avons étudié la préparation et caractérisation structurale du charbon actif préparé, la première méthode est la détermination de la surface accessible par adsorption du bleu de méthylène, nous avons trouvé une très grande différence et avec une mésoporosité assez importante pour l'adsorbant préparé. La deuxième méthode est la détermination de la valeur d'indice d'iode, ce paramètre est très important pour la caractérisation d'un charbon actif en matière de microporosité. La valeur obtenue pour le charbon actif de noyaux d'olive est de 1012 mg/g indiquant une grande microposité et par suite une grande surface spécifique confirmant la valeur obtenue par S_{BM} . En ce qui concerne le charbon actif de Merck, sa valeur est 828 mg/g, de loin inférieure à celle du charbon préparé.
- La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène. Cette étude a montré que le charbon actif issu des noyaux d'olive est capable d'adsorber efficacement du bleu de méthylène. La valeur d'adsorption atteinte est la plus élevée (550 mg/g) pour la valeur de pH ; 3,2. Les résultats de la modélisation ont révélé une bonne corrélation des données expérimentales avec les modèles de Langmuir avec $R^2 > 0,92$, C'est parce que ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'adsorbant.

Le charbon actif issu de noyaux d'olive représente un excellent exemple de valorisation de déchets végétaux pour la protection de l'environnement.

Finalement, il est souhaitable d'appliquer ce matériau activé à d'autres substances polluantes afin de le valoriser davantage dans la lutte contre la pollution de l'environnement.

Références
Bibliographiques

- [1] F. Benamraoui. «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs Synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.» (2009).
- [2] H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati. «Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement». Journal of Water Science 24,209-238. (2011).
- [3] Sophie De Reguardati et William Barthe. «Les colorants organiques utilisés en Teinturerie». Museum National d'Histoire Naturelle (2012).
- [4] N. Alaounia. Dégradation photocatalytique de polluants organique «Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque» en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. (2009).
- [5] N. Djebbari, A. Benkerrou. «Préparation et caractérisation des microsphères base de PEEK-WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène ». Mémoire de Master. Université de Bejaia (2016).
- [6] D. Chebli, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie, 2012.
- [7] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas –Sétif- Algérie, 2014.
- [8] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaidar-Biskra, Juin 2014.
- [9] Zhenwang L. Zhenluc L. Jranjan L. The pt dye molecular structure and its Chromophoriclumnescences mechanisme, 15th word conference on non-destructive testing 15-21 October (2000), Rome.
- [10] Melle Fatima Zahra SAIDI. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de magister en chimie (Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen -) ; 2013 ; p11.
- [11] K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. Appl. Environ. Microbiol., vol 42, 1981. p 641-648.
- [12] H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y.(1991).

- [13] A.Boulal, Bouachma Mustapha, Etude cinétique de la dégradation d'une colorant par oxydation, Diplôme de Master, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran-Algérie, 2014.
- [14] BAGHRICVHE O (2005). Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. Mémoire de magister en science exacte, option chimie, université de CONSTANTINE, pp : 3, 9,10.
- [15] BOUMCHITA S, LAHRICHI A, BENJELLOUN Y, LAIRINI S, NENOV V, ZERROUQ F (2016). Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre. J Mater. Environ. Sci. 7 (1) :73-84, ISSN: 2028-2508.
- [16] KHALFAOUI A (2012). Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de doctorat en sciences, option génie des procédés, université de CONSTANTINE, pp : 130-132.
- [17] BALITI J, ASNAOUI A, ABOUARNADASSE S (2014). L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE) ISSN: 2349-2163, Volume 1 Issue 6 : 314.
- [18] XIULI H, WEI W, XIAOJIAN M (2011). Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chemical Engineering Journal. Vol171: 1-8.
- [19] HAO C, JIE Z, GUOLIANG D (2011). Silkworm exuviae: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials; 186: 1320–1327.
- [20] DeLaat J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat de 3ème cycle. Université de Poitiers (1988).
- [21] Cookson J.T., Adsorption Mechanismes : the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in □carbon adsorption Handbook□. Edited by Chrimisinoff P. N. and Ellerbusch F ; Ann Arbor science, USA, (1978).
- [22] Matson J. S. and Mark H. B., Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, Inc. New York (1971).
- [23] DeLaat J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat de 3ème cycle. Université de Poitiers (1988).

- [24] A. Boucif (2009), Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuronet Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 10.
- [25] M.O. Benabderrahmane (2006), Biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus), Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure olytechnique, p. 2.
- [26] I. Bounour (200), Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'Etat, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p.6.
- [27] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamedBougara- Boumerdès, 2009- 2010.
- [28] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide», Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [29] AKSAS H (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés, option génie de l'environnement, université de BOUMERDES, pp 23, 24, 93, 120.
- [30] M. R. Samarghandi, M. Hadi, S. Moayedi, and F. B. Askari, "Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon," *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, vol. 6, no. 4, pp. 285–294, 2009.
- [31] M.O. Benabderrahmane (2006), Biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus), Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure olytechnique, p. 2.
- [32] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne2010
- [33] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).
- [34] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 (2007) 1129-1138.
- [35] S. Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains», Thèse de doctorat, USTHB 1991.
- [36] I. Bounour (200), Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'Etat, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p.6.
- [37] E. Fernandez Ibañez (2002), Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, p.12-16.
- [38] Benderdouche, N. Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique, Ph.D. Thèse, Département De Chimie, Université de L'U.S.T- ORAN.2004.

- [39] S. Hazourli, « adsorption et electrosorption de composés organiques sur charbon actif rn grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.
- [40] Lenntech, « Traitement de l'eau et de l'air », 2004.
- [41] Site web: <http://www.chemical-engineering-design.com>.
- [42] Termoul Mourad, Préparation et caractérisation d'un charbon actif a partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques, thèse de doctorat en sciences, université de Mostaganem, Janvier 2009.
- [43] Tamai, H.; Yoshida, T.; Sasaki, M.; Yasuda, H. *Carbon* 1999, 37, 983.
- [44] Yupeng, G., Jingzhu, Z., Hui Z., Yang, S., Qi, J., Wang, Z., Xu, H., 2005. Use of Rice Husk Based Porous Carbon for the Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution. *Dyes and Pigments* (2005), PP 123–128.