



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...../GC/2021

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option: Génie Chimique**

**Thème**

**EFFET DE LA CONCENTRATION DE  $H_3PO_4$  SUR L'ACTIVATION**

Présenté par

1-ABDELAZIZ Henni Bilal.

2- BENABED Ibrahim.

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

Présidente : M <sup>me</sup> BENDENIA Souhila	Pr	Université A.B. Mostaganem
Examinatrice : M <sup>me</sup> MEKIBES Zohra	MAA	Université A.B. Mostaganem
Examinatrice : M <sup>me</sup> SLAMANI Samira	MAB	Université A.B. Mostaganem
Encadrante : M <sup>me</sup> ZERHOUNI Anissa	MAA	Université A.B. Mostaganem
Invitée : M <sup>me</sup> TERKHI Sabria	MCA	Université A.B. Mostaganem

**Année universitaire 2020 - 2021**

---

# Remerciements

*Nous remercions en premier lieu notre grand Dieu le tout puissant qui nous a éclairé le bon sentier et de nous avoir accordé la puissance, la volonté et la patience pour terminer ce modeste travail.*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre encadreur Madame Anissa ZEHROUNI, Maitre assistante à l'université de Mostaganem, en acceptant de diriger ce mémoire, nous lui exprimons toute nos sincères reconnaissances pour ses suggestions tout au long de ces mois de travail ainsi pour le temps et l'intérêt qu'elle a apporté à ce travail, notamment, ces critiques constructives, son savoir scientifique, son soutien permanent qu'elle nous a témoigné nous a permis d'obtenir des riches connaissances en sciences et de conduire ce travail vers le bon sens.*

*Nous exprimons nos remerciements les plus chaleureux à Madame Souhila BENDENIA Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider ce jury.*

*Toute notre gratitude va à Madame Zohra MEKIBES, Maitre assistante à l'université de Mostaganem, Madame Sabria TERKHI, Maitre de conférences à l'université de Mostaganem et Madame Samira SLAMANI, Maitre assistante à l'université de Mostaganem pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Un grand merci à tous les doctorants, enseignants et collègues du laboratoire SEA2M de l'Université de Mostaganem qui nous ont soutenu de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.*

*Nous adressons nos vifs remerciements à nos parents, nos frères et sœurs pour leur soutien moral et financier ainsi que leurs conseils pendant ces derniers mois.*

---

## Résumé

Le présent travail étudie l'effet de la concentration d'un acide sur l'adsorption d'un charbon préparé à partir d'une plante végétale en utilisant l'acide phosphorique comme agent d'activation. Les conditions pour développer la porosité du charbon actif afin d'améliorer l'adsorption du colorant bleu de méthylène ont été étudiées. L'effet de divers paramètres sur l'adsorption tels que le temps, la dose d'adsorbant, le pH et la température a été étudié pour évaluer les capacités d'adsorption. L'application des modèles connus de Langmuir et Freundlich ont permis de décrire correctement les isothermes d'adsorption. La cinétique d'adsorption du colorant a été suivie par les modèles de pseudo-premier et de pseudo-second ordre. Ces résultats montrent que la plante végétale peut être valorisée en un charbon actif rentable qui pourrait concurrencer très favorablement d'autres adsorbants pour l'élimination des colorants tels que le bleu de méthylène de sa solution aqueuse.

**Mots clés:** plante végétale ; charbon actif; adsorption; bleu de méthylène.

---

## **Abstract**

The present work studies the effect of an acid concentration on the adsorption of a charcoal from a vegetable plant using phosphoric acid as an activating agent. Conditions to develop porosity of activated carbon to ameliorate adsorption methylene blue were investigated. The effect of various experimental parameters on adsorption such as time, adsorbent dose, pH and temperature was studied to evaluate adsorption capacities. Equilibrium data were analyzed using the well-known Langmuir and Freundlich models. Adsorption kinetics of three dyes followed by both the pseudo-first and pseudo-second order rate models. These results show that this plant could be valorized into a cost-effective activated carbon that can compete very favorably for the removal of dyes such as methylene blue from its aqueous solution.

**Keywords:** vegetable plant; activated carbon; adsorption; methylene blue.

## ملخص

يدرس هذا العمل تأثير تركيز حمض على إدمصاص فحم من النبات بإستخدام حمض الفوسفوريك كعامل تنشيط كيميائي. تمت دراسة شروط تطوير مسامية الكربون المنشط لتحسين إدمصاص أزرق الميثيلين كما قمنا بدراسة تأثير العوامل التجريبية المختلفة على الإدمصاص مثل وقت الإتصال ، الكتلة ، درجة الحموضة ودرجة الحرارة لتقييم قدرات الإدمصاص.

تطبيق النماذج المعروفة من لونغمير ، فرندليش مكن من تصنيف بشكل صحيح ادمصاص للصبغ على الكربون المنشط المحضر. وقد تم تنفيذ دراسة الحركية في إطار الصبغ وقد أظهرت الدراسة أن الإدمصاص يتماشى مع حركية من الدرجة الثانية.

تظهر النتائج أنه يمكن ترقية النبات إلى كربون منشط فعال من حيث التكلفة والذي يمكن أن يتنافس بشكل كبير مع إزالة صبغ أزرق الميثيلين من المحاليل المائية.

**كلمات البحث :** نبات ؛ الكربون المنشط ؛ إدمصاص ؛ أزرق الميثيلين.

---

## Sommaire

Liste des figures .....	I
Liste des tableaux.....	II
Nomenclature.....	III
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>

### **PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I-Charbon actif.....</b>	<b>3</b>
I.1.Définition.....	3
I.2.Classification du charbon actif.....	3
I.3.Préparation du charbon actif.....	3
I.4.L'activation.....	4
I.4.1.Activation physique.....	4
I.4.2.Activation chimique.....	4
I.5.Caractérisation des charbons actifs.....	6
I.5.1.Analyse IRTF.....	6
I.5.2.Indice d'Iode.....	6
I.5.3.Indice de Bleu de Méthylène.....	6
I.5.4.Indice du phénol .....	6
I.5.5.Méthode de Boehm .....	7
I.5.6. pH du Point de zéro charge $pH_{PZC}$ (point of zéro charge).....	7
<b>II-Les colorants.....</b>	<b>7</b>
II.1. Généralités.....	7
II.2. Les constituants d'un colorant.....	8
II.3. Classification des colorants.....	8
II.3.1. Classification Chimique.....	9
II.3.2. Classification tinctoriale.....	9
a. Colorants acides ou anioniques .....	9
b. Colorants basiques ou cationiques.....	10
II.4.Application des colorants.....	10

---

II.5. Pollution de l'environnement et toxicité .....	11
II.5.1.Eutrophisation .....	11
II.5.2.Sous oxygénation .....	11
II.5.3.Couleur, odeur, turbidité .....	11
II.5.4.Bioaccumulation .....	11
II.5.5.Effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes .....	12
II.6.Méthodes d'élimination des colorants .....	12
<b>III. L'adsorption.....</b>	<b>12</b>
III.1.Généralités.....	12
III.2.Nature de l'adsorption.....	13
III.2.1. Adsorption physique ou physisorption .....	14
III.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption .....	14
III.2.3. Différence entre la physisorption et la chimisorption.....	14
III.4. Facteurs influençant l'adsorption .....	15
III.5.Isothermes d'adsorption .....	15
III.5.1 Classification des isothermes selon l'I.U. P.A.C .....	15
III.6.Modèles d'adsorption.....	17
III.6.1 Modèle de Langmuir.....	17
III.6.2. Modèle de Freundlich.....	18
III.7.La Cinétique d'adsorption.....	19
III.7.1 Modèles cinétique d'adsorption.....	20
A. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	20
B .Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	21
C. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	22

## **PARTIE II : SYNTHESE EXPERIMENTALE**

<b>IV-Matériels et méthodes expérimentales.....</b>	<b>23</b>
IV.1.Produits et appareillage.....	23
IV.2.Préparation de la matière brute.....	23
IV.3.Préparation des charbons actifs.....	23

---

IV.4.Différentes techniques de caractérisation.....	24
IV.4.1.Indice d'iode.....	24
IV.4.2.Indice de bleu de méthylène.....	25
IV.4.3.Surface accessible au bleu de méthylène.....	25
IV.4.4.pH de Point de Charge Zéro (pHPZC ).....	25
IV.5.Etude paramétrique.....	26
IV.5.1.Détermination du temps d'équilibre d'adsorption .....	26
IV.5.2.Effet de la dose d'adsorbant.....	26
IV.5.3.Effet du pH.....	26
IV.5.4. Détermination des isothermes d'adsorption.....	26
IV.5.5.Cinétiques d'adsorption.....	27
<b>V-Résultats et discussion.....</b>	<b>27</b>
V.1.Caractérisation de l'adsorbant.....	27
a. Indice d'iode et de bleu de méthylène.....	27
b. pH de point de charge zéro (pHpzc) .....	28
c. Surface accessible au bleu de méthylène.....	29
V.2.Etude paramétrique.....	29
V.2.1.Effet du temps de contact.....	29
V.2.2.Effet de la dose de l'adsorbant.....	30
V.2.3.Influence du pH sur l'adsorption .....	31
V.2.4. Isotherme d'adsorption du BM.....	32
V.2.5. Cinétique d'adsorption de BM .....	36
V.3.Comparaison entre les deux charbon actifs étudiés.....	38
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>39</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>40</b>



---

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Structure chimique et poreuse du charbon actif.....	3
<b>Figure I.2 :</b> Représentation l'activation du charbon bidimensionnelle de .....	4
<b>Figure I.3:</b> diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.....	5
<b>Figure II.1 :</b> Colorant rouge acide.....	10
<b>Figure II.2:</b> Bleu de méthylène.....	10
<b>Figure III.1:</b> Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption .....	13
<b>Figure III.2:</b> Les isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C .....	16
<b>Figure III.3 :</b> les étapes de la cinétique d'adsorption.....	20
<b>Figure IV.1 :</b> Schéma du protocole expérimental.....	24
<b>Figure V.1 :</b> Point de charge nulle pour le charbon actif CA40%.....	28
<b>Figure V.2 :</b> Taux d'élimination du BM par CA20% et CA40% en fonction du temps de contact(C=300 mg/l).....	30
<b>Figure V.3 :</b> Effet de la dose de l'adsorbant sur % d'élimination du BM par CA20% (C=300 mg/l ; t=90 min) et CA40% (C=300 mg/l ; t= 60 min).....	29
<b>Figure V.4 :</b> Effet du pH sur l'adsorption du BM par CA20% (C=500 mg/l ;t=90 min ;m=0.1g)etCA40% (C=500 mg/l ;t=60 min ;m=0.1g).....	32
<b>Figure V.5 :</b> Isotherme d'adsorption du BM par CA40% (pH=10 ;t=90 min ;m=0.1g) et CA20%(pH=8 ;t=90 min ;m=0.1g).....	34
<b>Figure V.6 :</b> Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM.....	34
<b>Figure V.7 :</b> Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de BM.....	35
<b>Figure V.8 :</b> Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM par CA40% (C=500mg/l ;m=0.1g ;pH=10).....	36
<b>Figure V.9 :</b> Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM par CA40% (C=500mg/l ;m=0.1g ;pH=10).....	37
<b>Figure V.10 :</b> Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de BM par CA40%.....	37

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau II-1:</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes .....	8
<b>Tableau II-2 :</b> Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....	8
<b>Tableau II-3 :</b> Famille des colorants.....	9
<b>Tableau III.1 :</b> Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	14
<b>Tableau V.1 :</b> Détermination de l'indice d'iode et de bleu de méthylène des charbons actifs CA20% etCA40%.....	28
<b>Tableau V.2 :</b> pH initial et final de la solution de NaCl.....	28
<b>Tableau V.3 :</b> Surfaces accessibles au BM des charbons actifs étudiés.....	29
<b>Tableau V.4 :</b> Taux d'élimination du BM par CA20% et CA40% en fonction du temps de contact(C=300 mg/l).....	29
<b>Tableau V.5 :</b> Effet de la dose de l'adsorbant sur % d'élimination du BM par CA20% (C=300 mg/l ;t= 90 min) et CA40% (C=300 mg/l ; t= 60min).....	30
<b>Tableau V.6 :</b> Effet du pH sur l'adsorption du BM par CA20% (C=500 mg/l ;t=90 min ;m=0.1g) etCA40% (C=500 mg/l ;t=60 min ;m=0.1g).....	31
<b>Tableau V.7 :</b> Isotherme d'adsorption du BM par CA20% (pH=8 ;t=90 min ;m=0.1g).....	33
<b>Tableau V.8 :</b> Isotherme d'adsorption du BM par CA40% (pH=10 ;t=600 min ;m=0.1g)....	33
<b>Tableau V.9 :</b> Résultats des isothermes d'adsorption de BM par CA20% et CA40%.....	35
<b>Tableau V.10 :</b> Cinétique d'adsorption de BM par CA40% (C=500 mg/l ;m=0.1g ;pH=10)..	36
<b>Tableau V.11 :</b> Comparaison entre les deux charbon actifs étudiés pour l'adsorption du bleu de méthylène.....	38

## ABREVIATIONS

Symbole	Signification	Unité
CA 20%	charbon active de 20% de concentration $H_3PO_4$	g
CA 40%	charbon active de 40% de concentration $H_3PO_4$	g
Qe	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse du l'adsorbant à l'équilibre	mg/g
X	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre	mg
M	Masse de l'adsorbant	G
Qm	Quantité maximale de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire	mg/g
KL	Constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption	L/mg
Ce :	Concentration de soluté à l'équilibre	mg /L
KF	Constante de Freundlich	mg <sup>1-1/n</sup> . L <sup>1/n</sup> . g <sup>-1</sup>
1/n	Paramètre relié à l'intensité d'adsorption	
K1 :	La constante de vitesse de premier ordre	min <sup>-1</sup>
M	Masse de l'adsorbant	G
C0	Concentration initiale de la solution	mg.L <sup>-1</sup>
Ct	Concentration résiduelle à l'instant t de la solution	mg.L <sup>-1</sup>
K2	Constante de vitesse de pseudo-second-ordre	g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
KD	Constante de vitesse de diffusion dans les pores	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup>
qt	Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l' instant t	Mg/g
T	le temps de contact	minutes
C	constante qui de l'épaisseur de la couche limite.fournit une indication	
$S_{bm}$	surface spécifique	$m^2/g$
B	capacité maximale d'adsorption déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir	mg/g
R <sup>2</sup>	coefficient de corrélation	
N	nombre d'Avogadro ( $6,023 * 10^{23}$ ).	
S	surface occupée par une molécule de bleu méthylène ( $119 \text{ \AA}^2$ ).	$\text{\AA}^2$

---

Mm	masse molaire du bleu de méthylène hydraté (319,86 g/mol).	g/mol
$m_{ads}$ :	la masse de l'adsorbant	g
pHi	pH initial	
pHf	pH final	
CAP	charbon actif en poudre	
CAG	charbon actif granulaire	
CAF	charbon actif en fibre	
BM	Bleu de méthylène	
$H_3PO_4$	Acide Phosphorique	
$NaOH$ .	Hydroxyde de sodium	
$HCl$ .	Acide chlorhydrique	
$NaCl$ .	Chlorure de Sodium	

### Introduction générale

A l'heure actuelle, l'être humain consomme des quantités importantes d'eaux douces pour ses usages domestiques et industriels, ce qui entraîne sa contamination par divers éléments toxiques ou indésirables (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales...). Une fois utilisée, l'eau est souvent rejetée dans le milieu naturel sans subir aucun traitement. Le rejet de l'eau usée dans l'environnement est à abolir du fait de l'impact de la pollution contenue dans les eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et les effets sur la santé humaine. Avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel[1].

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que : le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable[2]. L'élimination de la couleur dans les rejets de teinturerie a fait l'objet de très nombreuses études. Les procédés utilisés : coagulation-floculation, traitement biologique, oxydation, adsorption sur matériaux adsorbants, ou procédés membranaires se sont révélés efficaces[3].

Le traitement par la technique d'adsorption est de plus en plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat[4].

Son principe est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides tels que les argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

L'adsorption de polluants sur charbon actif est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. La valorisation des déchets alimentaires, sans générer de polluants est un grand défi et est « recommandé » pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement.

La préparation de charbons actifs à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations

simples, d'une application directe de ces matériaux de départ. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif donne de bons rendements

L'étude présentée dans ce manuscrit a été réalisée au Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires.

L'objectif est d'étudier l'effet de la concentration de l'acide phosphorique sur l'adsorption en utilisant un déchet végétal, provenant d'une plante lignocellulosique très répandue dans la région méditerranéenne, valorisé pour éliminer un colorant cationique en l'occurrence le Bleu de méthylène.

Le manuscrit comporte deux grandes parties :

- la première partie présente une étude bibliographique relative aux définitions des charbons actifs et leur caractérisation texturale, puis on donne un aperçu sur les colorants textiles, leurs classifications, les toxicités et l'impact environnemental, et on termine cette étude par une description du phénomène de l'adsorption, les facteurs influençant ainsi que la modélisation de ce phénomène.

- la deuxième concerne la description de la procédure expérimentale qu'on va diviser en deux sections, l'une est consacrée à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.

La seconde résume les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation.

Finalement, cette étude est complétée par une conclusion générale relatant les principaux résultats et des suggestions pour une éventuelle amélioration et continuation du travail.

---

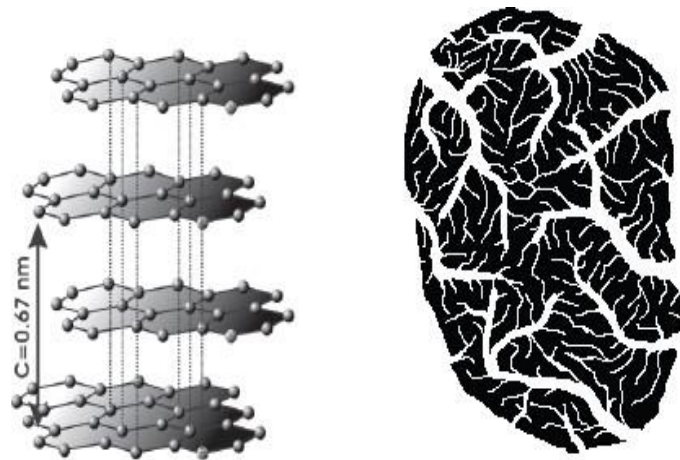
**PARTIE I**  
**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

### I-CHARBON ACTIF

Le charbon est le premier produit découvert par l'homme lorsqu'il a allumé le premier feu [5]. C'est un composé obtenu par calcination de bois, la noix de coco, le lignite de houille et en général tout composé organique.

#### I.1.Définition

Le charbon actif est un adsorbant hautement poreux. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite (**figure I.1**)



**Figure I.1** Structure chimique et poreuse du charbon actif

Les charbons actifs jouent un rôle très important dans la protection de l'environnement, purification de l'eau, élimination des polluants atmosphériques, la purification des gaz, la séparation des mélanges de gaz et la récupération des solvants [6,7].

#### I.2.Classification du charbon actif

La classification générale des charbons actifs à base de granulométrie se divise en charbon actif en poudre (CAP), charbon actif granulaire (CAG) et charbon actif en fibre (CAF) [8].

#### I.3.Préparation du charbon actif

Généralement, le charbon actif peut être préparé à partir de matières premières riches en carbone [9]. Les matériaux précurseurs sont classés en trois catégories : les matériaux fossiles (houille, lignite, bois), les matériaux d'origine végétale (noyaux de fruit, coque de noix de



## Partie I Synthèse bibliographique

---

coco, huile de palme) et les matériaux synthétiques (cellulose, viscose, rayonne, chlorure de polvinylidène : polymère de formule  $(C_2H_2Cl_2)_n$ ).

Au cours des dernières années, de nombreuses études fondamentales ont été rapportées sur la production de charbon actif à partir des précurseurs qui ne sont pas classiques comme les déchets végétaux, sous-produits agricoles et sous-produits industriels.

Les propriétés des charbons actifs sont en grande partie déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation. Ce procédé doit par conséquent être optimisé pour répondre aux propriétés requises et l'utilisation du produit final

### I.4.1'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [10]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

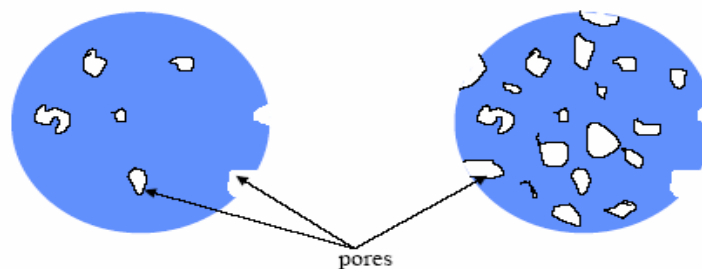


Figure I.2 Représentation bidimensionnelle de l'activation du charbon

#### I.4.1.Activation physique

L'activation physique est un processus en deux étapes. Il s'agit de la carbonisation de matières premières suivie d'une activation à des températures élevées en présence de gaz oxydants appropriés tels que le dioxyde de carbone, la vapeur, l'air ou leurs mélanges.

#### I.4.2.Activation chimique

La préparation du charbon actif par activation chimique est un procédé à une seule étape dans lequel la carbonisation et l'activation sont effectuées simultanément. L'activation chimique est considérée comme une méthode appropriée pour la production de charbons actifs hautement microporeux. Les agents d'activation les plus utilisés sont l'acide phosphorique, le chlorure de

## Partie I Synthèse bibliographique

zinc et le sulfure de potassium. On trouve également d'autres agents chimiques tels que les hydroxydes d'un métal alcalin, du chlorure de magnésium ou bien de calcium. Tous ces produits sont des agents déshydratants forts.

Initialement, le précurseur est imprégné dans un agent activant chimique pendant un temps afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. L'imprégnation entraîne une modification du squelette carboné par la création d'une structure et d'une surface poreuse, déshydrate l'échantillon, inhibe la formation de goudron et l'évolution des composés volatils, ce qui améliore le rendement du processus de carbonisation [11, 12].

La Figure I.3 représente le processus de la production du charbon actif. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble des paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (Types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption.

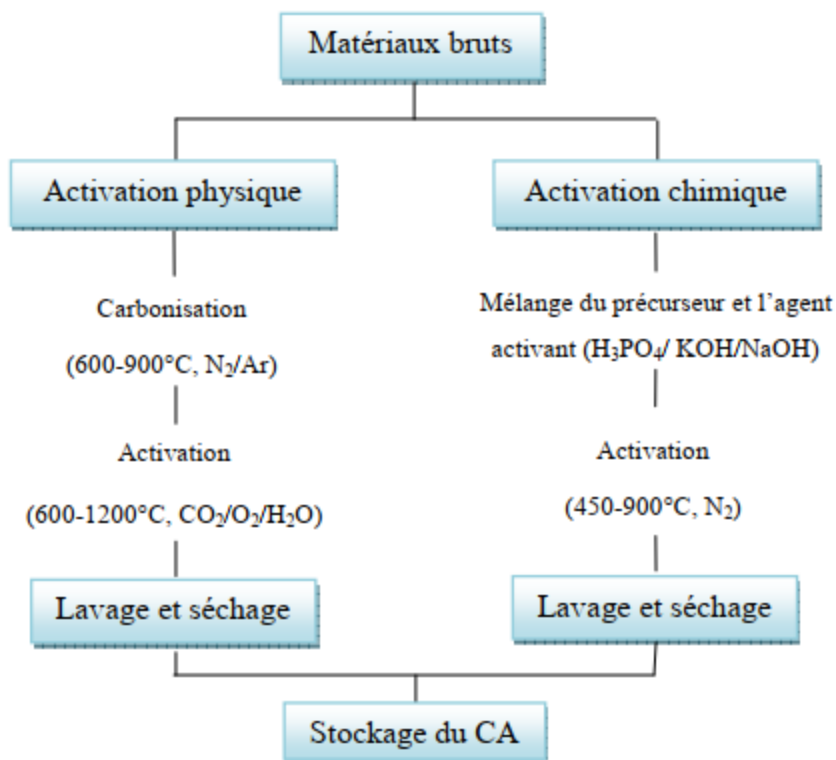


Figure I.3: diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif [13]

### I.5. Caractérisation des charbons actifs

Avant leur utilisation, les charbons actifs préparés passent par une série de caractérisations telles que :

#### I.5.1. Analyse IRTF

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager leur optimisation en vue d'être appliqués, la technique de spectrométrie Infrarouge est une méthode éprouvée, simple et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique et les propriétés physico-structurales du matériau.

#### I.5.2. Indice d'Iode

L'indice d'Iode est la masse d'iode adsorbée par gramme de charbon actif (mg d'I<sub>2</sub>/ g de CA) lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). L'indice d'Iode est aussi une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre de 10 à 28 Å. Des charbons actifs ayant un indice d'Iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faibles poids moléculaires. La molécule d'iode ayant une surface de 4,4 Å<sup>2</sup>, correspondante aux pores de diamètres moins de 10Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs, parce qu'il donne une indication essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores) [14].

#### I.5.3. Indice de Bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène est le nombre de milligrammes du Bleu de Méthylène adsorbés par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du Bleu de Méthylène est égale à 1 mg/L. Ce dernier donne une indication sur la surface disponible pour les adsorbants micro et méso poreux. La surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène est de 130Å<sup>2</sup> [15].

#### I.5.4. Indice du phénol

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbés par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L. Le phénol

est utilisé pour simuler certains produits chimiques toxiques dans l'étude de l'adsorption en phase solide-liquide et aussi pour mesurer la porosité du charbon actif.

### I.5.5.Méthode de Boehm [16]

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par la méthode de Boehm. Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralise seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium,  $\text{NaHCO}_3$  (pKa = 6,37), le carbonate de sodium,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pKa = 10,25), l'hydroxyde de sodium, le NaOH (pKa = 15,74), et l'éthoxyde de sodium,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  (pKa = 20,58). Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium, les groupes carboxyliques et les lactones, la soude, les groupes phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthoxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de pKa < 20,58 acide extrêmement faible)[16].

### I.5.6. pH du Point de zéro charge $\text{pH}_{\text{PZC}}$ (point of zéro charge)

C'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle. Il est déterminé par les mesures électrocinétiques (il est alors appelé le point isoélectrique) ou par l'étude de phénomènes de floculation/dispersion qui dépend de la charge nette totale des particules solides en suspension.

## II-LES COLORANTS

### II.1. Généralités

Tout ce qui nous entoure est coloré, tous ce que nous utilisons ont des couleurs ; nos habits, les produit alimentaires, les produits cosmétiques et pharmaceutique ...etc

Les matières colorantes sont des substances colorées ou non qui se dissolvent ou se fixent sur un substrat en lui donnant un nouveau look[17]. Leur pouvoir colorant peut être observé par la manière dont ils se décolorent en fixant l'hydrogène (l'hydrogène sulfuré) et le chlore (l'acide chlorhydrique).

Ils sont utilisés en grandes quantités dans les industries, ce qui fait qu'elles sont retrouvées dans les eaux usées provenant de ces industries. A cause de leur pollution de l'environnement

## Partie I Synthèse bibliographique

comme la vie aquatique, plusieurs politiques sont mises en évidence pour qu'elles soient envoyées dans les stations d'épuration avant d'être rejeté dans l'environnement.

### II.2. Les constituants d'un colorant

Les colorants organiques sont composés de deux parties :

- **Groupes chromophores** : des groupes insaturés responsables de leurs colorations et de leur faculté d'absorption dans l'UV/visible. Exemple : C=C, N=N, C=O et N=O
- **Groupes auxochromes** : Il s'agit des groupes acides (COOH, SO<sub>3</sub>H...) ou basiques (OH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>) qui font que les colorants s'attachent aux substrats, c'est à dire qu'ils forment les liaisons avec des substrats. Ils ont aussi un pouvoir de modifier les propriétés d'un colorant (la longueur d'onde donc la couleur).[18]

**Tableau II-1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes [19].

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

### II.3. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [20].

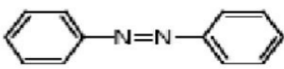
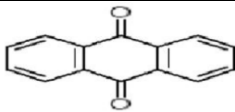
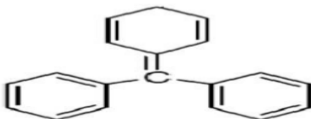
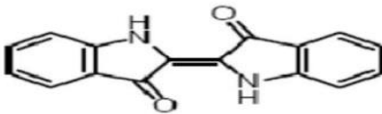

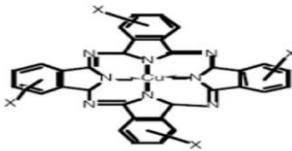
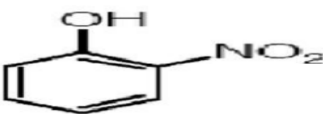
**Tableau II-2:** Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [21].

classe de colorant	description
acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosoluble
réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

### II.3.1. Classification Chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

Tableau II-3 : Famille des colorants

Colorants	Structure	réf
Les colorants azoïques		[22]
Les colorants anthraquinoniques		[22]
Les colorants triphénylméthanes		[23]
Les colorants indigoïdes		[22]
Les colorants xanthènes		[22]
Les phtalocyanines		[23]
Les colorants nitrés et nitrosés		[23]

### II.3.2. Classification tinctoriale

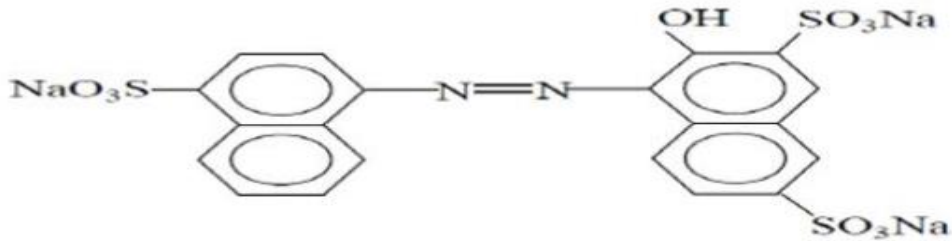
On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Les plus importants sont :

#### a. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement

acide [24].

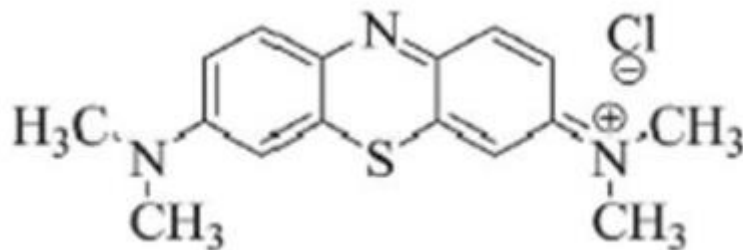
L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles .



**Figure II.1** : Colorant rouge acide.

### b. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [25]. Un des colorants les plus importants de cette classe est le Bleu de Méthylène.



**Figure II.2** : Bleu de Méthylène.

### II.4. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont [22]:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques .

- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

### **II.5. Pollution de l'environnement et toxicité**

#### **II.5.1.Eutrophisation**

Les différents ions peuvent être libérés lors de la fabrication ou le traitement des colorants. Par exemple les phosphates utilisés en tant que détergents pour ennoblir les tissus et les nitrates issus de l'action des microorganismes sur les colorants. Ces ions sont toxiques pour la vie aquatique (ex : les poissons). Ils causent la prolifération des plantes aquatiques et appauvrissent des eaux en oxygène en inhibant la photosynthèse.

#### **II.5.2.Sous oxygénation**

Comme la majorité des colorants sont des matières organiques, leur dégradation par les microorganismes nécessite une quantité d'oxygène importante, ce qui cause la sous oxygénation.

#### **II.5.3.Couleur, odeur, turbidité**

La présence des colorants dans l'eau provoque des couleurs, des odeurs, et des goûts indésirables. Les colorants empêchent la lumière solaire de pénétrer dans l'eau, ce qui bloque la photosynthèse des plantes aquatiques.

#### **II.5.4.Bioaccumulation**

Lorsque les colorants sont absorbés, s'il n'y a pas de moyens pour les dégrader, ils vont s'accumuler à chaque fois qu'une quantité s'est ajoutée. Ces matières circulent dans la chaîne alimentaire et pourront atteindre l'espèce humaine avec la toxicité supérieure à celle des produits initiaux.



### II.5.5.Effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes

Les chercheurs ont prouvé que certains colorants organiques sont cancérigènes, mutagènes et tératogènes. Certains le sont indirectement grâce à leurs sous-produits de dégradation toxiques. Les Colorants les plus toxiques sont les diazo et les cationiques.[26]

### II.6. Méthodes d'élimination des colorants[27]

Il existe plusieurs méthodes de traitements des polluants qui sont appliqués aussi à la décoloration et la dégradation des matières colorantes :

- Les procédés de traitement biologique qui consistent à la dégradation des composés organiques des polluants en CO<sub>2</sub> et le méthane par les microorganismes.
- Les procédés physico-chimiques

-Les procédés d'adsorption par le charbon actif et par d'autres adsorbants non activés.

-Les procédés de floculation et de coagulation mais ils sont inefficaces pour les colorants basiques

-Les procédés membranaires comme la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration ou l'osmose inverse. Les polluants sont retenus par une membrane semi-perméable.

- Les procédés chimiques

-Les procédés d'oxydation par l'ozone et l'hypochlorite (méthodes efficaces de décoloration mais qui sont chers et génèrent la pollution secondaire à cause du chlore résiduel d'où recours aux POA)

## III. L'adsorption

### III.1.Généralités

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),( liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

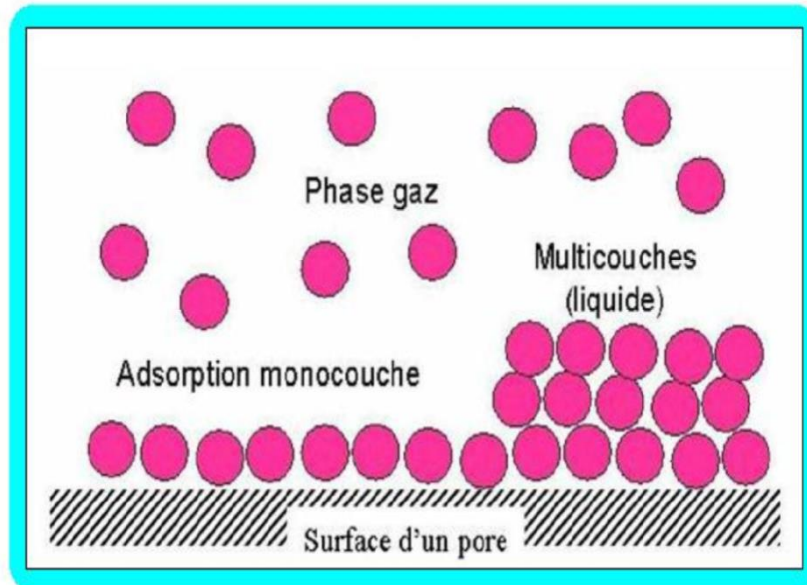
Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de

## Partie I Synthèse bibliographique

fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals[19].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [28], comme montre la (figure I.1).



**Figure I.1:** Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [29]

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [30].

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [31].

De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [29].

### III.2.Nature de l'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption, on distingue en générale les types d'adsorption suivants :

### III.2.1. Adsorption physique ou physisorption

Les interactions entre les molécules adsorbées et l'adsorbant sont faibles. Ce sont des liaisons électrostatiques de Van Der Waals avec des énergies d'interaction entre 5 et 40kJ/mol. Elles ne détruisent pas l'individualité des molécules. C'est un phénomène réversible, son inverse est appelé désorption.

Le phénomène de physisorption est non spécifique. Tout solide a une certaine affinité pour un gaz ou liquide donné. On observe la formation d'une ou plusieurs couches de molécules sur sa surface.

### III.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique résulte des liaisons chimiques covalentes entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Ces interactions chimiques sont fortes, elles détruisent l'individualité des molécules pour former d'autres produits à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas il n'y a pas de réversibilité et la désorption est difficile à réaliser. Ce type d'adsorption nécessite des températures élevées et il met en jeu une enthalpie élevée. [32]

### III.2.3. Différence entre la physisorption et la chimisorption

Les types d'adsorption se différencient par la nature des interactions mises en jeu. L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique. Dans le milieu industriel, la physisorption est préférable car il est facile de régénérer l'adsorbant et il ne consomme pas trop d'énergie.

**Tableau III.1 :** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [33].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbant	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbant
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

### III.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption des liquides par les solides, peut être influencée par de nombreux facteurs dont [34]:

#### •pH de la solution

Le pH de la solution influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par suite sur la charge globale de l'adsorbant : une meilleure adsorption est obtenue lorsque, cette charge globale de signe opposé à l'ion du colorant, est importante. Par ailleurs l'ionisation du colorant peut aussi être partielle et donc dépendante du pH de la solution.

#### •Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ). Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [35].

#### •Nature de l'adsorbat

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

### III.5. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé.

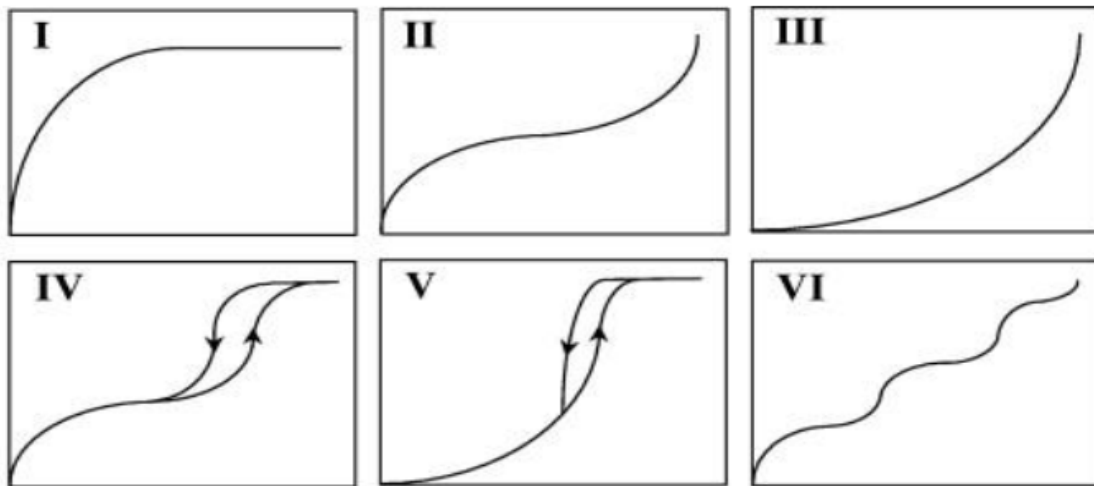
La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température  $T$  et de la pression de la vapeur  $P$ .

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [36].

#### III.5.1 Classification des isothermes selon l'I.U.P.A.C [37]

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Apply Chemistry), les isothermes d'adsorption, désorption peuvent être regroupées suivant six classes (figure I.4)

dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ce type d'isothermes se rencontre aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.



**Figure III.3:** Les isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C [38].

### ➤ Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir, dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

### ➤ Isotherme d'équilibre d'adsorption de types II et III

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules d'adsorbant et le solide.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

### ➤ Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules d'adsorbant et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que celles entre molécules d'adsorbant, les sites d'adsorption de la

seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

### ➤ Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbant qu'entre les molécules de l'adsorbant et de l'adsorbant.

### ➤ Isotherme d'équilibre d'adsorption de type VI

Ils présentent des marches caractéristiques d'une adsorption en multicouches sur une surface non poreuse très homogène [38].

## III.6. Modèles d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés, ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas [36].

### III.6.1 Modèle de Langmuir [37]

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par le physicien américain Irving Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption, repose sur un certain nombre d'hypothèses:

Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.

Tous les sites sont identiques.

Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant sur une couche monomoléculaire.

L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence, d'espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse du l'adsorbant à l'équilibre (mg/g);

## Partie I Synthèse bibliographique

---

$x$  : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg) ;

$m$  : Masse de l'adsorbant (g) ;

$q_m$  : Quantité maximale de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire (mg/g) ;

$K_L$  : Constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg) qui représente le rapport des constantes de vitesse d'adsorption ( $K_a$ ) et de désorption ( $K_d$ ) ( $K_L = K_a/K_d$ ) ;

$C_e$  : Concentration de soluté à l'équilibre (mg /L).

Dans le cas d'une faible adsorption (faible quantité de soluté adsorbé) ;

$K_L \cdot C_e \ll 1$ , dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (2)$$

Dans le cas d'une forte concentration (forte quantité de soluté adsorbé),  $K_L \cdot C_e$  tend vers 0 ou  $K_L \cdot C_e \gg 1$  ; la surface du solide est complètement saturée et l'équation de Langmuir est réduite à : (3)

$$q_e = q_m$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale  $q_m$  et la constante  $K_L$  [39] :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

En multipliant par  $C_e$ , on aura l'équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (5)$$

### III.6.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption de soluté sur des surfaces énergiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et en solutions diluées ; elle doit être utilisée dans un domaine où des données expérimentales sont acquises. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide, supposition peut être plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir.

L'expression mathématique associée au modèle de Freundlich est donnée par l'équation :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation[40] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

Avec :

$K_F$  : Constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ), qui caractérise le pouvoir adsorbant du solide, lorsque  $K_F$  augmente, la capacité d'adsorption augmente ;

$1/n$  : Paramètre relié à l'intensité d'adsorption.

La valeur de  $1/n$  donne la forme de l'isotherme d'adsorption [40,41] :

$1/n = 1$  : l'isotherme est linéaire de type C ;

$1/n > 1$  : l'isotherme est convexe de type S ;

$1/n < 1$  : l'isotherme est concave de type L ;

$1/n \ll 1$  : l'isotherme est de type H.

### III.7. La Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbé de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (I.4), fait intervenir les étapes suivantes [42]:

**1<sup>ère</sup> étape** : transfert de l'adsorbé de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.

**2<sup>ème</sup> étape** : Transfert de l'adsorbé à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.

**3<sup>ème</sup> étape** : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.

**3a** : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

**3b** : A l'état libre, par diffusion de pore.

**4<sup>ème</sup> étape** : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.



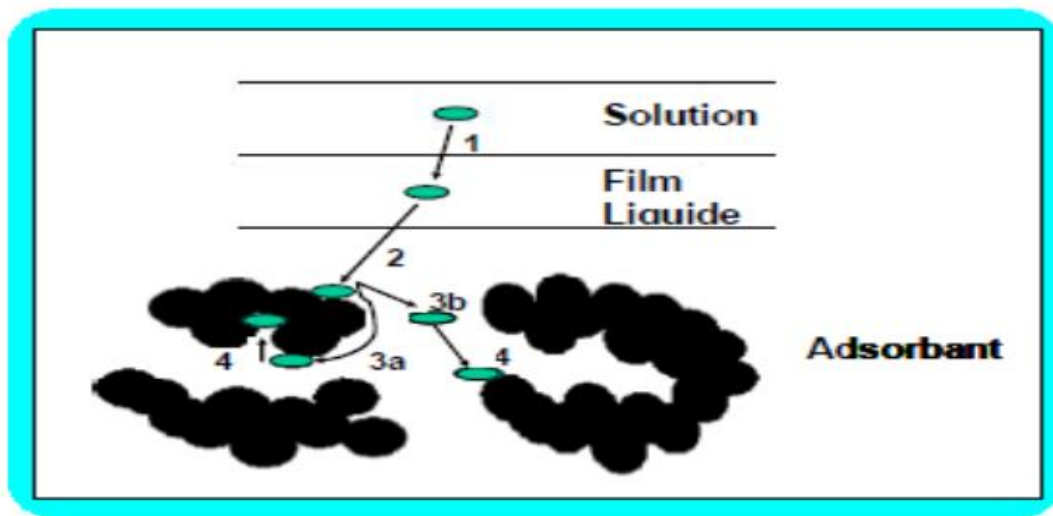


Figure III.4 : les étapes de la cinétique d'adsorption

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique. De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbant et des conditions extérieures. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés [43].

### III.7.1 Modèles cinétique d'adsorption

#### A. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle été proposé par Lagergren, il est exprimé par la formule suivante [44]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (8)$$

Avec :

$K_1$  : La constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbé à l'équilibre et à l'instant  $t$  en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), elles sont déterminées à partir des deux équations :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (9)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (10)$$

Où :

V : Volume de la solution (L);

m : Masse de l'adsorbant (g);

C<sub>0</sub> : Concentration initiale de la solution (mg.L<sup>-1</sup>) ;

C<sub>t</sub> : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg.L<sup>-1</sup>) ;

C<sub>e</sub> : Concentration de la solution à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>).

L'intégration de l'équation entre 0 et t, conduit à :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (11)$$

En portant Ln (q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>) en fonction de (t), on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente obtenue permet de calculer q<sub>e</sub> théorique et la constante de vitesse de premier ordre K<sub>1</sub>.

### B. Modèle cinétique du pseudo second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre [45].

Ce modèle attribué à Ho et McKay s'exprime comme suit [46] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Où :

K<sub>2</sub> : Constante de vitesse de pseudo-second-ordre (g.mg<sup>-1</sup> .min<sup>-1</sup>).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et 0 et q<sub>t</sub> pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (13)$$

En représentant  $(t/q_t)$  en fonction de  $(t)$ , on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de calculer  $q_e$  et la constante de vitesse de second ordre  $K_2$ .

### C. Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle est basé sur la théorie proposée par Weber et Morris [47]. Il s'exprime comme suit :

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C \quad (15)$$

Où :

$K_D$  : Constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg. g<sup>-1</sup>. min<sup>-1/2</sup>).

$q_t$  : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant  $t$

$t$  : le temps de contact en minutes

$C$  : constante qui fournit une indication de l'épaisseur de la couche limite.

Le tracé de  $q_t$  en fonction du temps  $t^{1/2}$  donnera une droite de pente égale à  $K_D$  et d'ordonnée à l'origine égale

---

**PARTIE II**  
**SYNTHESE EXPERIMENTALE**

## IV-MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

### IV.1.Produits et appareillage

#### a. Produits chimiques

- Bleu de méthylène.
- Acide Phosphorique  $H_3PO_4$ .
- Charbon actif.
- Solution Iode.
- Hydroxyde de sodium  $NaOH$ .
- Acide chlorhydrique  $HCl$ .
- Chlorure de Sodium  $NaCl$ .

#### b. Appareillage

- Balance analytique de marque.
- pH mètre.
- Etuve.
- Spectrophotomètre.
- Agitateur magnétique.

### IV.2.Préparation de la matière brute

Une plante végétale méditerranéenne est rincée avec de l'eau, ensuite on fait sécher les feuilles en plein air après les avoir cueilli à la main, on met les feuilles dans l'étuve pendant 48 heures, à l'aide d'un mini hachoir nous éminçons les petites feuilles afin de les introduire dans le broyeur et obtenir la poudre finale.

### IV.3.Préparation des charbons actifs

Les matériaux sont imprégnés dans un agent déshydratant qui est l'acide phosphorique de concentration massique 20%, pendant 1 heure 30 minutes à une température de 170°C. Cette imprégnation est suivie d'une filtration. Après séchage, les matériaux sont pyrolysés à 600°C pendant 3 heures puis lavés avec l'HCl (0,1N) suivis de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi.

Des échantillons d'environ 40g de poudre du matériau sont imprégnés dans 250 ml de l'acide phosphorique à différentes concentrations (20%, 40%) séparément puis chauffés à 170°C pendant une heure et 30 minutes. Le matériau est préparé selon le même protocole expérimental décrit précédemment.

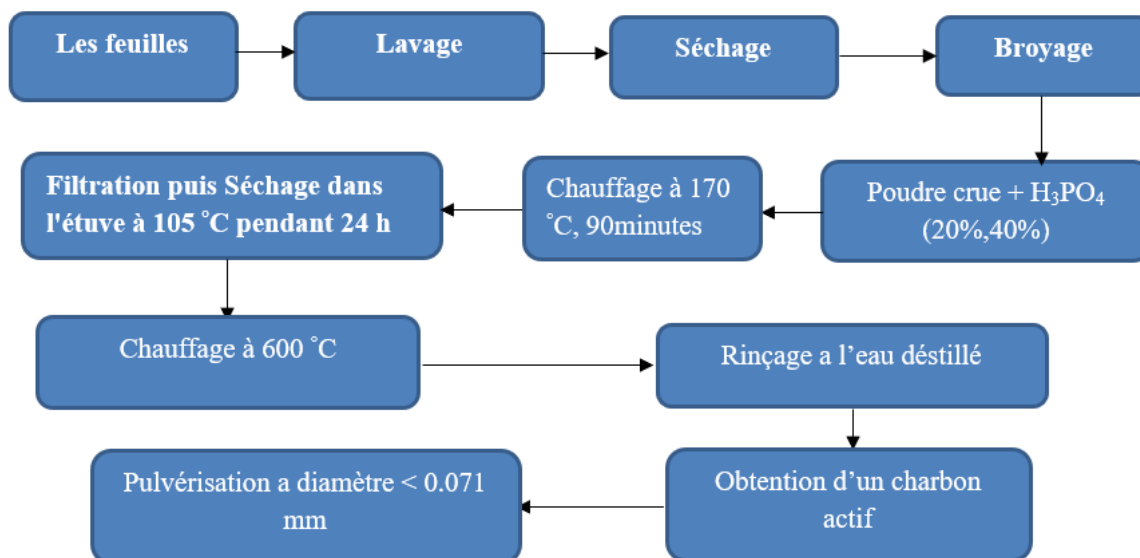


Figure IV.1 Schéma du protocole expérimental

#### IV.4. Différentes techniques de caractérisation

##### IV.4.1. Indice d'iode

On pèse 0.2g de chaque adsorbant préparé qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, on le transpose dans un flacon, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de HCl et remue doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, on porte à ébullition pendant 30 secondes, laisse refroidir à température ambiante, transpose 100 cm<sup>3</sup> de la solution d'iode dans le flacon, le bouche immédiatement et agite rigoureusement pendant 30 secondes, on filtre, ensuite on écarte les 20 à 30 cm<sup>3</sup> du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. On pipete 50 cm<sup>3</sup> du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm<sup>3</sup>, titre avec Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, y ajoute 2 cm<sup>3</sup> d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titre goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente on note le volume V' et calcule la molarité du filtrat R selon l'équation suivante :

$$R = (0,001 * V')/2$$

On calcule le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left[ \frac{0,01}{R} \right]^{0,165}$$

On calcule l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice de l'iode} = [1269,1 - (V' * 27,92)] * D/m$$

#### IV.4.2. Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif. Il est déterminé suivant la norme ChemvironCarbon company method TM-11 [48]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule de bleu de méthylène est prise égale à  $119 \text{ \AA}^2$  [49]. Les valeurs de l'indice du bleu de méthylène peuvent aller jusqu'à 300 mg/g.

#### IV.4.3. Surface accessible au bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g de charbon actif étudié est agitée avec 25 mL de solution de bleu de méthylène à des concentrations différentes de 100 à 2000 mg /L, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. On détermine la surface disponible au bleu de méthylène par l'équation suivante :

$$S_{bm} = \frac{b N S}{Mm}$$

$S_{bm}$ : surface spécifique ( $m^2/g$ ).

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g) déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir

N : nombre d'Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ ).

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

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

#### IV.4.4. pH de Point de Charge Zéro (pHPZC)

Le pHPZC est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. 50 ml d'une solution de NaCl (0,01 M) sont placés dans des 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<sub>final</sub> est mesuré. On trace le pH<sub>final</sub> en fonction du pH<sub>initial</sub>. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH<sub>final</sub>=pH<sub>initial</sub> est le pHPZC du charbon [50].

## **IV.5. Etude paramétrique**

### **IV.5.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption**

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions du colorant BM de concentrations connues  $C=300$  mg /L ont été successivement mise en contact avec 0,05 g d'adsorbant. Les mélanges ont été agités pendant des temps allant de 20 à 240 min , puis centrifugés pendant 30 min et la concentration résiduelle de colorant estimée à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale,  $\lambda_{max}$ , à l'aide d'un spectrophotomètre.

### **IV.5.2. Effet de la dose d'adsorbant**

Dans nos essais, nous avons fixé la concentration initiale du bleu de méthylène à 300 mg/L, et les masses des adsorbants, utilisés sont :

(0,025 ;0,03 ;0,04 ;0,05 ;0,06 ;0,075 ;0,1 ;0,15 ;0,2 ;0,25)g plus un temps de contact de 90 min pour le premier charbon (CA20%) et

(0,025 ;0,035 ;0,05 ;0,055 ;0,06 ;0,075 ;0,1 ;0,15 ;0,2 ;0,25)g plus un temps de contact de 60 min pour le deuxième charbon (CA40%).

### **IV.5.3. Effet du pH**

L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée dans des milieux de pH différents (2 à 12), en ajustant les solutions aux valeurs désirées, par HCl (1N) et NaOH (1N), tout en gardant constantes les concentrations de colorant BM 500 mg/L la masse de l'adsorbant 0,1 g et un temps de contact de 90 min pour (CA20%) et 60 min pour (CA40%).

### **IV.5.4. Détermination des isothermes d'adsorption**

L'isotherme d'adsorption sert à établir une relation entre la quantité du polluant restante dans la solution et celle qui est adsorbée par le charbon actif à l'équilibre.

Dans une série de flacons, on prend les mêmes volumes d'échantillons 25 ml et on fait varier la masse de l'adsorbant de 300 à 900 mg/L. Les préparations sont soumises aux mêmes conditions d'agitation et de filtration , pendant un temps de contact adéquat. Ces suspensions sont filtrées, puis les densités optiques sont mesurées par un spectrophotomètre au longueur d'onde appropriée,

Les concentrations résiduelles des colorants à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnages établis.



### Calcul des quantités adsorbées

Connaissant la concentration initiale du polluant en phase liquide, la concentration finale  $C_e$ . La quantité  $q_e$  adsorbé à l'équilibre est déduite par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * V/m_{ads}$$

Où :

$q_e$  : quantité adsorbée de soluté à l'équilibre (mg/g) ;  $C_0$  : concentration initiale de la phase liquide (mg/l) ;

$C_e$  : concentration à l'équilibre de la phase liquide (mg/l) ;

$m_{ads}$  : la masse de l'adsorbant (g) ;

$V$  : volume de la solution (ml).

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée  $q_e$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  dans la phase liquide ( $q_e = f(C_e)$ ).

### IV.5.5. Cinétiques d'adsorption

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption du colorant, des expériences d'adsorption sont réalisées à un pH donné avec des concentrations de polluants étudiés fixes.

Un volume de 25 mL de solution à étudier est mis en contact avec une dose optimale déterminée préalablement. On fait alors varier le temps de contact (5, 10, 20, 40, 60, 80min) entre les substances à étudier et l'adsorbant. Le pH choisi pour cette étude a été préalablement déterminé.

## V-RESULTATS ET DISCUSSION

### V.1. Caractérisation de l'adsorbant

#### a. Indice d'iode et de bleu de méthylène

L'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène sont deux paramètres très importants dans la caractérisation des charbons actifs. Le tableau **V.1** représente les résultats obtenus pour les deux charbons actifs.

**Tableau V.1** : Détermination de l'indice d'iode et de bleu de méthylène des charbons actifs CA20% et CA40%.

Charbon actif	CA20%	CA40%
Indice d'iode mg/g	936,12	743
Indice BM mg/g	140,79	109,21

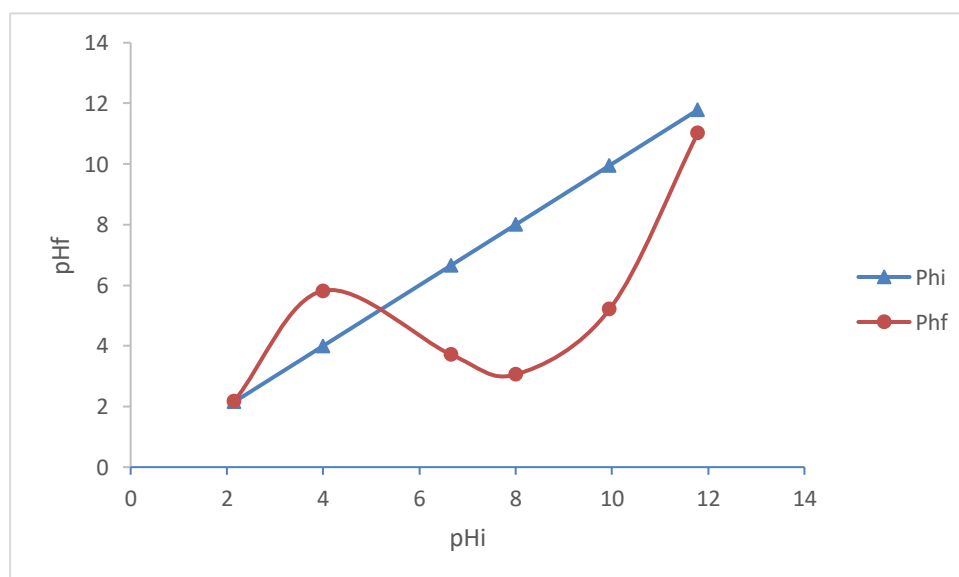
Les valeurs d'indice d'iode et de bleu de méthylène sont 936,12 mg/g et 140,79 mg/g pour le charbon CA20% et 743mg/g et 109,21 mg/g pour le charbon CA40% respectivement. Ces résultats montrent que l'indice d'iode et de bleu de méthylène les plus élevés ont été obtenus pour le charbon CA20%, le matériau brute activé chimiquement par l'acide phosphorique 20% qui permet d'obtenir un matériau de porosité bien développée par rapport à celui activé par l'acide phosphorique 40%.

### B. pH de point de charge zéro (pH<sub>pcz</sub>)

Le pH<sub>pcz</sub> correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Les résultats sont présentés graphiquement sur la figure V.1.

**Tableau V.2** : pH initial et final de la solution de NaCl

pH <sub>i</sub>	2,15	4,004	6,66	8,003	9,95	11,79
pH <sub>f</sub>	2,17	5,82	3,71	3,06	5,22	11,02



**Figure V.1** Point de charge nulle pour le charbon actif CA40%

La surface du charbon actif peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH<sub>Hpcz</sub> du charbon (pH < pH<sub>Hpcz</sub>), celui-ci a un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Par contre, si le pH du milieu est supérieur au pH<sub>Hpcz</sub> du charbon (pH > pH<sub>Hpcz</sub>), la surface de charbon actif présente une charge négative, qui favorise l'adsorption des espèces cationiques. La valeur de pH<sub>Hpcz</sub> de CA40% est de 5.2 et le  $pH_{solution\ nacl}=6.66$ .

### C .Surface accessible au bleu de méthylène

Tableau V.3 Surfaces accessibles au BM des charbons actifs étudiés

Charbon actif	CA20%	CA40%
$S_{BM}(m^2/g)$	315,48	244,72

Le traitement par l'acide phosphorique 20% a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour le Bleu de Méthylène) de 315,48 m<sup>2</sup>/g ce qui est appréciable. Cependant les valeurs obtenues par Le traitement par l'acide phosphorique 40% est 244,72 m<sup>2</sup>/g ,indiquant qu'ils sont de bons adsorbants.

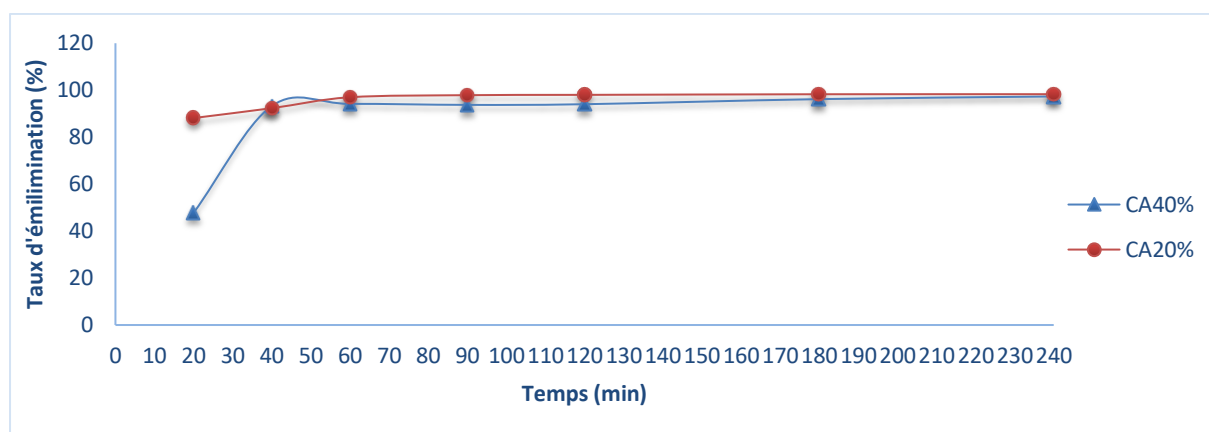
## V.2.Etude paramétrique

### V.2.1.Effet du temps de contact

La figure V.2 et le tableau V.4 montrent les résultats obtenus pour l'adsorption du BM par les charbons actifs préparés CA20% et CA40%. Le pourcentage d'élimination du colorant augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante caractérisant l'état d'équilibre entre le charbon actif et le colorant présent dans la solution aqueuse.

Tableau V.4 :Taux d'élimination du BM par CA20% et CA40% en fonction du temps de contact (C=300 mg/l)

t(min)	20	40	60	90	120	180	240
Taux d'élimination CA20%	88,14	92,35	96,99	97,87	98,01	98,27	98,29
Taux d'élimination CA40%	47,79	93,26	94,18	93,75	94,04	96,19	97,33



**Figure V.2** Taux d'élimination du BM par CA20% et CA40% en fonction du temps de contact (C=300 mg/l)

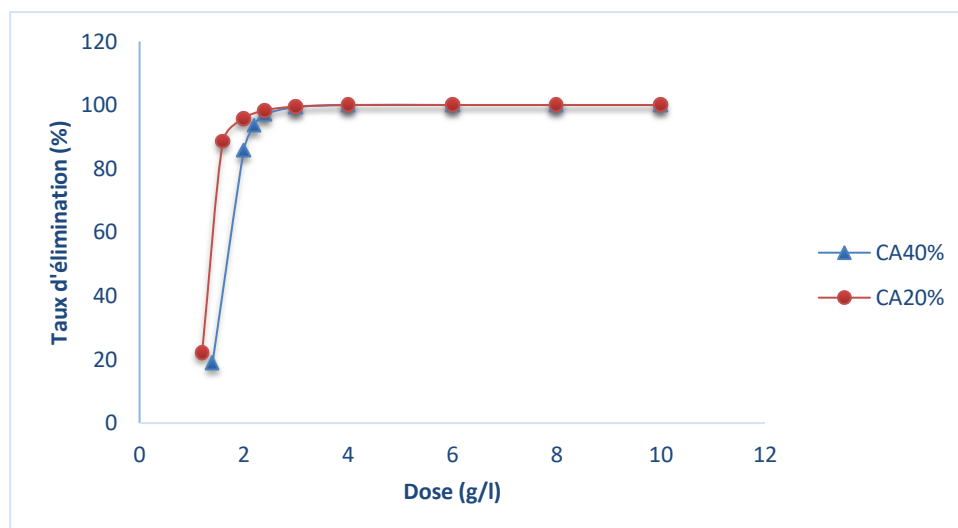
La figure V.2 montre que le temps a une influence significative sur l'adsorption du colorant. Nous constatons que l'adsorption du colorant BM par CA20% a été assez rapide dans les 50 premières minutes, puis a augmenté progressivement avec le temps de contact. Après 90 min de temps de contact, aucune variation évidente du colorant adsorbé n'a été observée. Sur la base de ces résultats 90 min ont été pris comme temps d'équilibre. D'après la courbe présentée sur la figure V.2, le taux d'élimination du BM sur le charbon actif CA40% par adsorption a été rapide au début, puis a ralenti progressivement. La capacité d'adsorption maximale du BM a été observée à 60 min; nous prendrons 60 min comme temps de contact d'équilibre.

### V.2.2.Effet de la dose de l'adsorbant

L'effet de la masse sur l'élimination du BM par les deux charbons actif dans les mêmes conditions est illustré sur la figure V.5 et V.6.

**Tableau V.5** :Effet de la dose de l'adsorbant sur % d'élimination du BM par CA20% (C=300 mg/l ; t= 90 min) et CA40% (C=300 mg/l ; t= 60 min)

<b>CA20%</b>	<b>masse (g)</b>	0,03	0,04	0,05	0,06	0,075	0,1	0,15	0,2	0,25
	<b>%</b>	22,11	88,49	95,71	98,31	99,52	100	100	100	100
	<b>Dose (g/l)</b>	1,2	1,6	2	2,4	3	4	6	8	10
<b>CA40%</b>	<b>masse (g)</b>	0,035	0,05	0,055	0,06	0,075	0,1	0,15	0,2	0,25
	<b>%</b>	18,95	85,68	93,61	97,01	99,32	100	100	100	100
	<b>Dose (g/l)</b>	1,4	2	2,2	2,4	3	4	6	8	10



**Figure V.3** Effet de la dose de l'adsorbant sur % d'élimination du BM par CA20% (C=300 mg/l ; t= 90 min) et CA40% (C=300 mg/l ; t= 60 min)

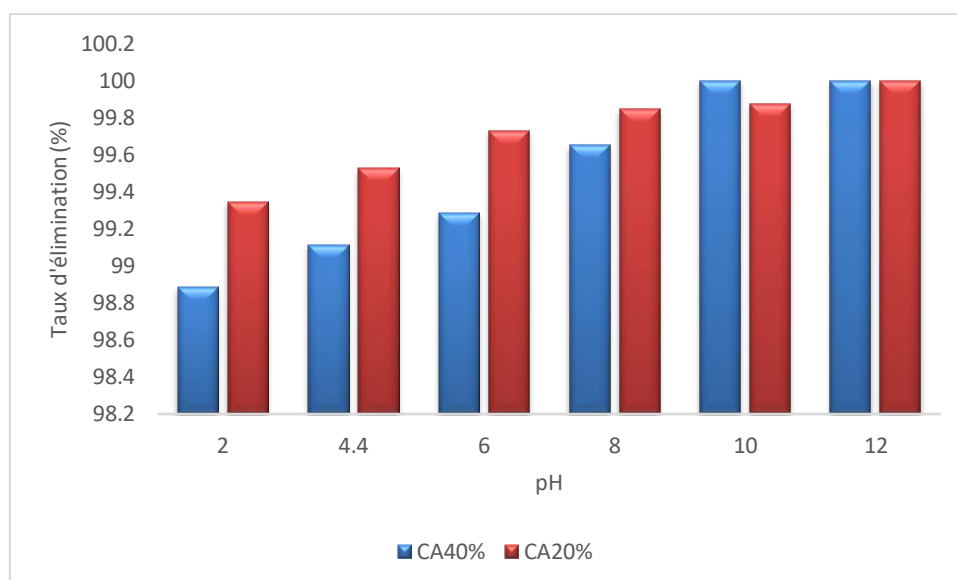
Nous remarquons que le taux d'élimination augmente avec la dose de l'adsorbant employé. Cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation de la surface et à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption .

### V.2.3. Influence du pH sur l'adsorption

Pour étudier l'influence du pH de la solution sur les capacités d'adsorption de BM dans des conditions d'équilibre, des expériences ont été étudiées en faisant varier le pH de la solution de colorant de 2 à 12. Les résultats d'adsorption en fonction du pH sont représentés graphiquement sur la figure V.4.

**Tableau V.6** Effet du pH sur l'adsorption du BM par CA20% (C=500 mg/l ; t=90 min ; m=0.1g) et CA40% (C=500 mg/l ; t=60 min ; m=0.1g)

pH	2	4,4	6	8	10	12
Taux d'élimination CA 20%	99,35	99,53	99,73	99,84	99,87	100
Taux d'élimination CA 40%	98,88	99,12	99,29	99,65	100	100



**Figure V.4** Effet du pH sur l'adsorption du BM par CA20% ( $C=500$  mg/l ;  $t=90$  min ;  $m=0.1$ g) et CA40% ( $C=500$  mg/l ;  $t=60$  min ;  $m=0.1$ g)

D'après cette figure, nous remarquons que l'adsorption du BM est maximale à  $\text{pH} = 10$  pour CA40% et  $\text{pH} = 12$  pour CA20%. A  $\text{pH} = 12$  et  $\text{pH} = 10$ , il existe une forte attraction électrostatique entre la surface négativement chargée de l'adsorbant et le colorant cationique positivement chargé.

#### V.2.4. Isotherme d'adsorption du BM

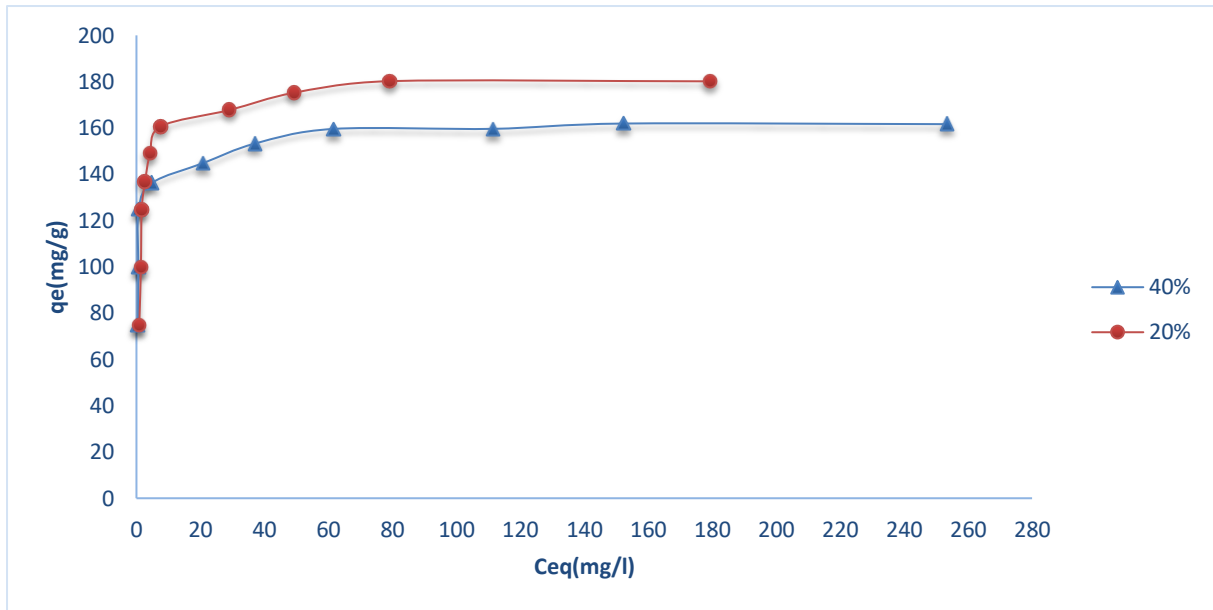
Le modèle d'isotherme de Langmuir est l'isotherme d'adsorption le plus connu de tous les isothermes l'adsorption décrivant et la capacité d'adsorption maximale peut être facilement calculée. Le modèle isotherme de Freundlich est également utilisé pour l'étude de l'hétérogénéité des surfaces des adsorbants. Les résultats d'adsorption de BM sont tabulés dans le tableau V.7 V.8 V.9 et représentés graphiquement sur les figures V.5 V.6 et V.7 pour les deux charbons actifs étudiés.

**Tableau V.7** :Isotherme d'adsorption du BM par CA20% (pH=8 ;t=90 min ;m=0.1g)

<b>C (mg/l)</b>	<b>Ceq (mg/l)</b>	<b>qe (mg/g)</b>	<b>Log ce</b>	<b>Log qe</b>	<b>Ce/qe (g/l)</b>
<b>300</b>	0,88	74,78	-0,053	1,88	0,011
<b>400</b>	1,39	99,65	0,14	1,99	0,014
<b>500</b>	1,64	124,59	0,215	2,1	0,013
<b>550</b>	2,7	136,83	0,43	2,14	0,02
<b>600</b>	4,23	148,94	0,63	2,17	0,028
<b>650</b>	7,54	160,62	0,88	2,21	0,047
<b>700</b>	29,05	167,74	1,46	2,22	0,173
<b>750</b>	49,26	175,18	1,69	2,24	0,281
<b>800</b>	79,16	180,21	1,7	2,26	0,439
<b>900</b>	179,47	180,13	2,25	2,26	0,996

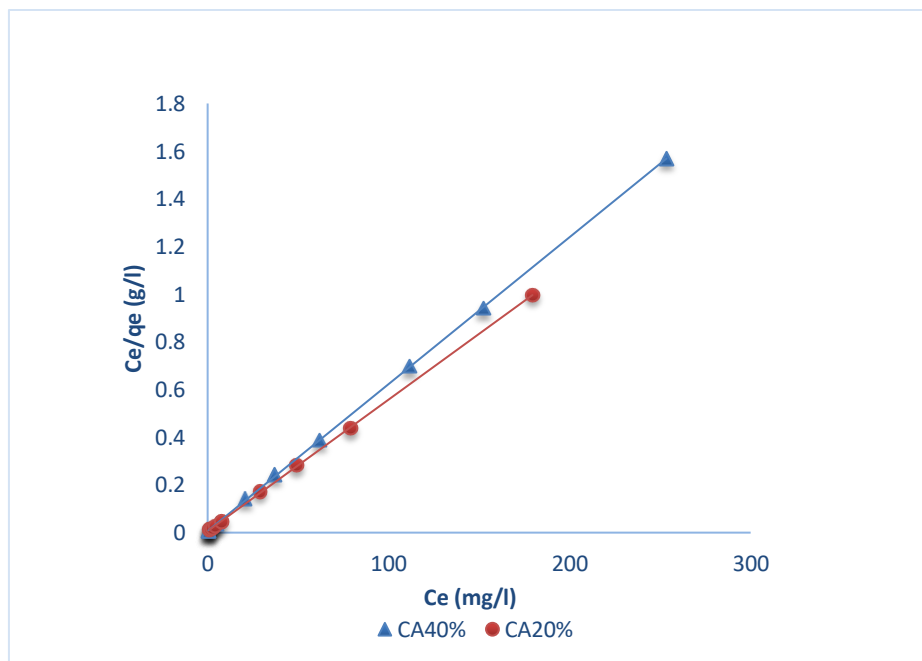
**Tableau V.8** Isotherme d'adsorption du BM par CA40% (pH=10 ;t=600 min ;m=0.1g)

<b>C (mg/l)</b>	<b>Ceq (mg/l)</b>	<b>qe (mg/g)</b>	<b>log ce</b>	<b>Log qe</b>	<b>Ce/qe (g/l)</b>
<b>300</b>	0,51	74,87	-0,3	1,87	0,0067
<b>400</b>	0,57	99,86	-0,25	2	0,0057
<b>500</b>	0,69	124,83	-0,16	2,1	0,0056
<b>550</b>	4,91	136,27	0,69	2,13	0,04
<b>600</b>	20,84	144,79	1,32	2,16	0,14
<b>650</b>	37,05	153,24	1,57	2,19	0,24
<b>700</b>	61,68	159,58	1,79	2,202	0,39
<b>750</b>	111,58	159,61	2,05	2,203	0,67
<b>800</b>	152,42	161,89	2,18	2,209	0,94
<b>900</b>	253,47	161,63	2,40	2,21	1,57



**Figure V.5** Isotherme d'adsorption du BM par CA40% (pH=10 ;t=90 min ;m=0.1g) et CA20% (pH=8 ;t=90 min ;m=0.1g)

La figure V.5 montre que le charbon actif CA20% a une grande capacité d'adsorption. La capacité d'adsorption augmente en fonction de la concentration initiale, les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbant deviennent nettement plus élevées à plus forte concentration donc il y a un effet de masse [50,51]. Plus la masse de soluté en solution est élevée, plus son adsorption sur le charbon actif est importante.



**Figure V.6** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM



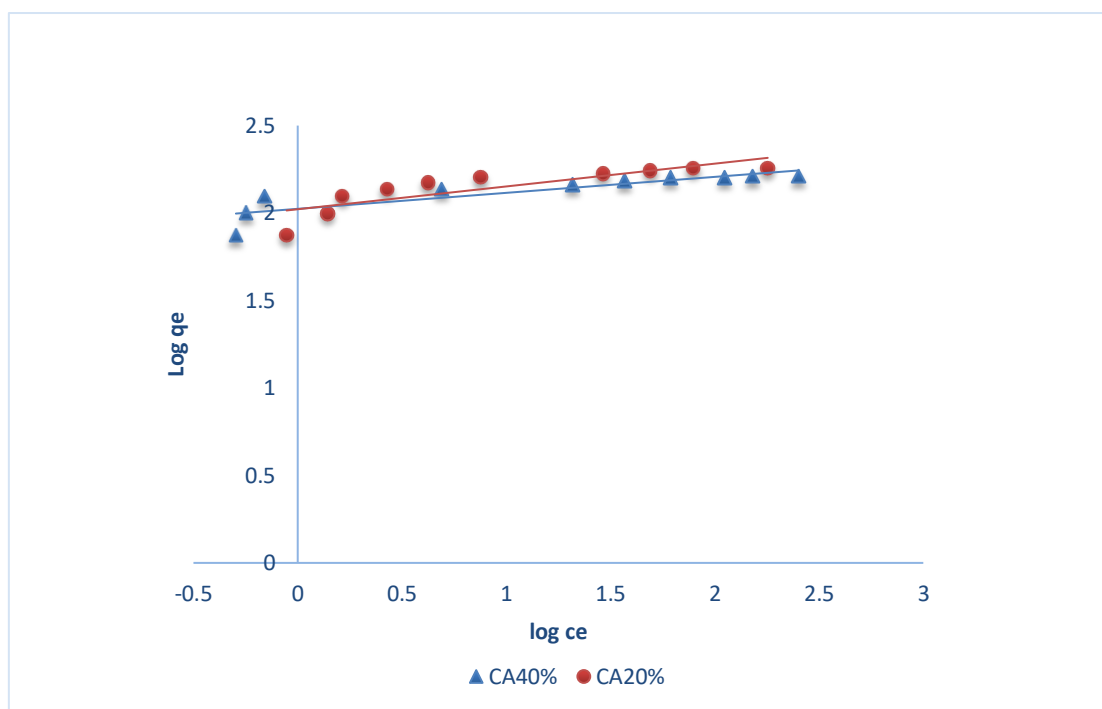


Figure V.7 Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de BM

Tableau V.9 : Résultats des isothermes d'adsorption de BM par CA20% et CA40%

Charbon actif	Langmuir			Freundlich		
	Kl(mg/g)	$R^2$	b (mg/g)	Kf(mg/g)	$R^2$	n
CA20%	0,46	0,99	181,82	75,99	0,71	7,67
CA40%	0,92	0,99	161,29	79,69	0,75	10,95

Les figures V.6 et V.7 présentent les formes linéarisées des modèles appliqués aux données expérimentales obtenues. Ces données ont été bien ajustées par le modèle isotherme de Langmuir avec  $R^2 > 0,99$  pour l'adsorption de BM par les deux adsorbants considérés. La pente de la droite est reliée à la capacité d'adsorption de telle manière que plus la valeur de la pente est basse, plus la capacité d'adsorption est élevée. Les capacités d'adsorption de BM par le CA20% et CA40% respectives obtenues sont 181.82 et 161.29 mg/g . Ces valeurs des capacités maximales montrent clairement que l'activation par l'acide phosphorique 20% améliore la capacité de sorption du matériau brute par rapport à ceux qui sont activés par l'acide phosphorique 40%.

Le modèle de Freundlich ne décrit pas bien l'adsorption de BM par le charbon actif CA40% avec un coefficient de détermination 0.75 et de CA20% avec un coefficient de détermination de 0.71 donc ca ne suit pas le modèle de Freundlich. Le tableau V.9 montre également le

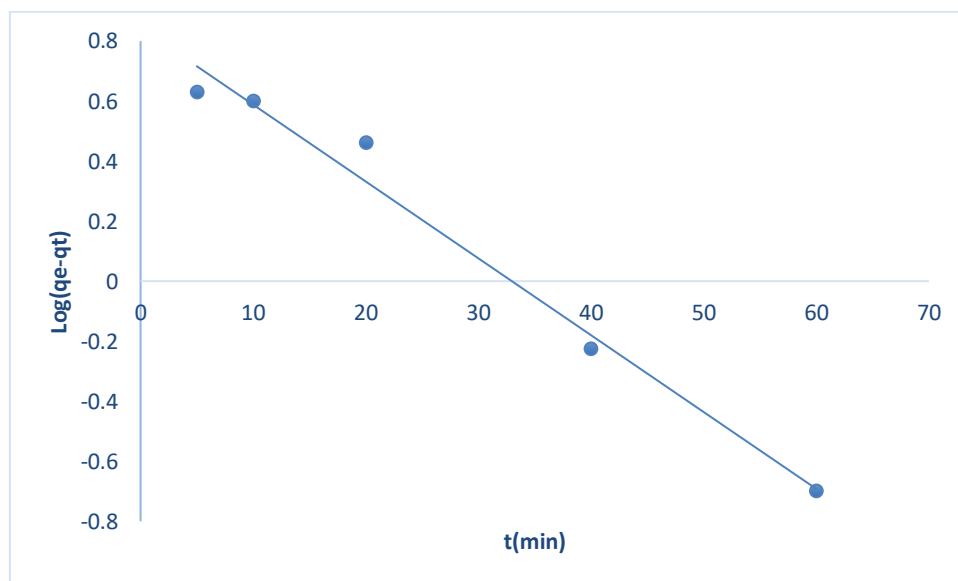
paramètre  $n$  du modèle de Freundlich qui représente l'hétérogénéité de surface. Des valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable pour les deux charbons.

#### IV.2.5. Cinétique d'adsorption de BM

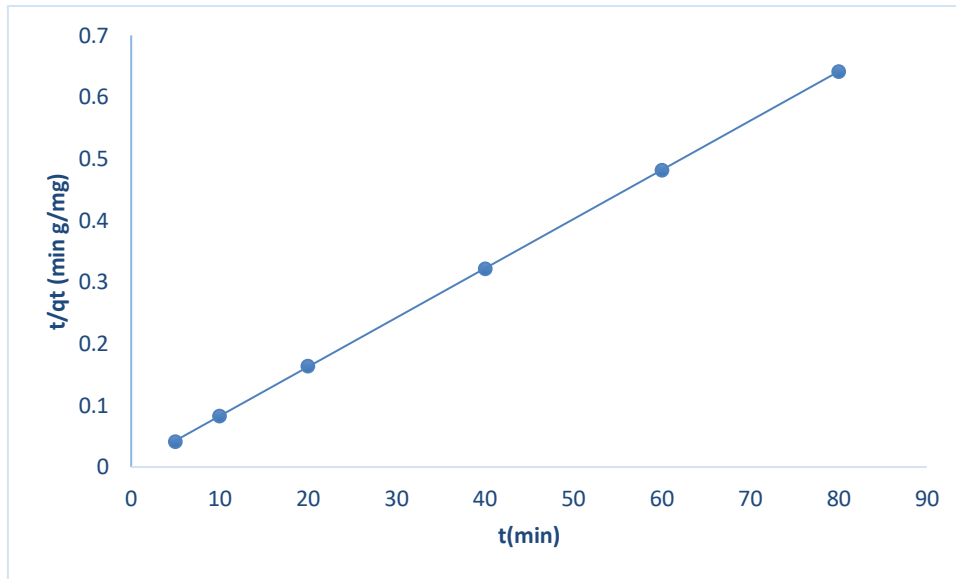
Afin d'étudier les processus d'adsorption du colorant de BM sur les charbons, une étude cinétique a été menée à l'aide de modèle de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intra-particulaire. Les graphes linéaires des deux modèles de cinétique pour l'élimination de BM sont représentés sur les figures V.12 et V.13.

**Tableau V.10** Cinétique d'adsorption de BM par CA40% ( $C=500$  mg/l ;  $m=0.1$  g ;  $pH=10$ )

t(min)	5	10	20	40	60	80
Ceq (min)	17,77	16,61	12,29	3,12	1,54	0,74
qe (mg/g)	120,56	120,85	121,93	124,22	124,62	124,82
log(qe-qt)	0,63	0,6	0,46	-0,26	-0,7	
t/qt (min g/mg)	0,04	0,08	0,16	0,32	0,48	0,64
t^(1/2)	2,24	3,16	4,47	6,32	7,75	8,94

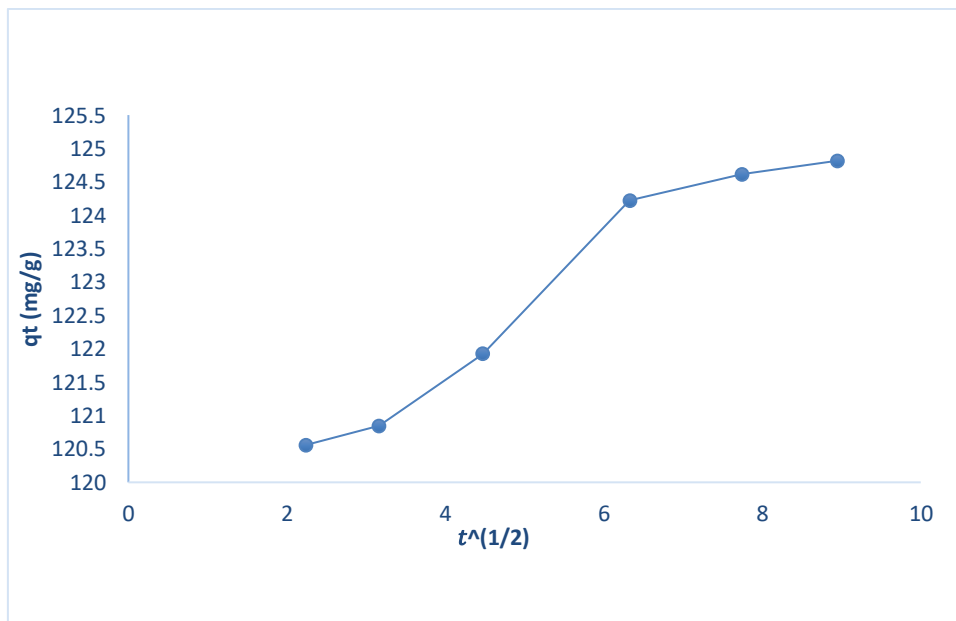


**Figure V.8** Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM par CA40% ( $C=500$  mg/l ;  $m=0.1$  g ;  $pH=10$ )



**Figure V.9** Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM par CA40% ( $C=500$  mg/l ;  $m=0.1$  g ;  $pH=10$ )

La figure V.9 montre que le tracés de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  donne une bonne droite avec des coefficients de détermination plus élevé ( $R^2 = 1$ ), Cela montre que le modèle pseudo-second-ordre est mieux adapté aux données expérimentales que le modèle pseudo de premier ordre.



**Figure V.10** Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de BM par CA40%

V.3.Comparaison entre nos deux charbons actifs étudiés et ceux de la littérature

**Tableau V.11** :Comparaison entre les deux charbon actifs étudiés pour l’adsorption du bleu de méthylène

Charbon actifs	Capacité maximale d’adsorption (mg/g)	Réf
Notre CA40%	161,29	
Notre CA20%	181,82	
Charbon actif préparé a partir de noyau d’olive	556,6	[52]
Charbon actif préparé dans notre laboratoire	373,9	[53]
algues Sargassum mutucum	279,2	[54]
Déchets de coton	240	[55]
Coque d'arachide	161,3	[56]
Charbon actif préparé par Salsola	153,84	[57]

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des adsorbants à partir d'une plante végétale méditerranéenne afin d'obtenir un produit qui sert à éliminer le colorant bleu de méthylène.

La première partie de ce travail a été consacrée à la préparation d'adsorbants par l'activation avec l'acide phosphorique 40% et 20% et à la caractérisation des produits obtenus en déterminant l'indice d'iode qui est un indicateur très important de la microporosité et la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène qui est un paramètre caractérisant la mésoporosité. Les valeurs d'indice d'iode et de bleu de méthylène sont 936,12 mg/g et 140,79mg/g pour le charbon CA20% et 743,0006mg/g et 109,21 mg/g pour le charbon CA40% respectivement. Ces résultats montrent que l'indice d'iode et de bleu de méthylène les plus élevés ont été obtenus pour le charbon CA20%.

Les paramètres expérimentaux de l'adsorption tels que le temps, la dose d'adsorbant et le pH ont été étudiés pour évaluer la capacité d'adsorption de charbons actifs. Le temps d'équilibre est de 90 et 60 min pour les charbons CA20% et CA40%, respectivement. L'influence de pH a été très importante pour le potentiel d'adsorption ; plus le pH augmentait, plus la capacité d'adsorption augmentait. Le pH et la dose optimale obtenus sont 10 et 4 g/L pour CA40% et 12 et 4 g/L pour CA20%.

Les modèles isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour la description de l'équilibre d'adsorption de BM sur les charbons actifs CA20% et CA40%. L'isotherme d'adsorption a été mieux décrite par le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation avoisinant l'unité et avec des capacités d'adsorption de BM de 181,82 mg/g et 161,29 mg/g pour CA20% et CA40% respectivement.

La cinétique d'adsorption du colorant B.M a été décrite avec succès par le modèle pseudo-second ordre pour les adsorbants étudiés.

Cette étude montre la faisabilité de valoriser un déchet végétal en le transformant en matériaux à forte valeur ajoutée pouvant être appliqués comme un nouvel adsorbant prometteur pour traiter les effluents industriels chargés en colorants.

Finalement, il est souhaitable de faire une caractérisation approfondie du charbon activé et d'appliquer ce matériau activé à d'autres substances polluantes organiques et inorganiques afin de valoriser d'avantages dans la lutte contre la pollution de l'environnement.

*Références bibliographiques*

- [1] A. Özer, H.B. Piriñçi, «The adsorption of Cd (II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran, J. Hazard. Mater. B 137 849–855 (2006).
- [2] Emna E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 21/03/2011.
- [3] Mazet M. Dusart O. Roger M. Dussoubs D M. Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois, Journal, pp.129-149,1990.
- [4] J.F. Elder, Metal Biogeochemistry in Surface-Water system- A review of Principles and Concepts. 1013, United States Geological Survey, 1988.
- [5] Flood, E. A. The Solid-Gas Interface ; Marcel Dekker INC, New-York (1967).
- [6] Smisek, M. And Cerny, S., Active Carbon Manufacture, Properties and Applications, Elsevier Pub., Comp., New York. (1970)
- [7] Hassler, J. W. Purification with activated carbon: Industrial, commercial, environmental. New York: Chemical Publishing (1974).
- [8] Sandhya Babel\*, Tonni Agustiono Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water, Journal of Hazardous Materials B 97 (2003) 219–243.
- [9] Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. Chemical Engineering Journal, 140(2008) 32-42.
- [10] 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.
- [11] Rodriguez-Reinoso F., In: Marsh,,H., Heintz E. A., Rodriguea-reinoso F. (editors), Introduction to carbon technologies, Spain, Secretariado de publicaciones, (1997) 35-101.
- [12] Williams P. T., A. R. Reed, High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 (2004) 971-986.
- [13] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 1–9.
- [14] EcologixEnvironmental Systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [15] Meenakshi Goyal, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D;Equilibrium and dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons journal of Carbon Science Vol. 5, pp. 170-179;(2004).

- [16] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solutions by surface modified activated carbons. *Carbon Science*. 5, 170. (2004).
- [17] D.R Sophie et B.William Les colorants organique utilisés en teinturerie : aspects physico-chimique , la garance des teinturiers, 2012.
- [18] C.E Chitour, physico-chimie des surfaces, Alger :OPU,2004.
- [19] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [20] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 629–641.
- [21] SLASLI M A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.
- [22] Ayalri, *Journal of Hazardous Materials*, Chen, (1996) . (Errais Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. (2011). Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [23] JR W J., WEBER B. VANVLIET, *Fundamental concepts for applications of Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase*. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A. .(1980).
- [24] S. Shore .Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre. (1990).
- [25] O., Dussart Marmier and B Seraud. , *la tribune de l'eau.*, (1991). 44, 554, 15-22
- [26] H.Mansour, O.Boughzala, D.Dridi, D.Barillier, L.Chekir Ghedira et R.Mosrati, Les colorants textiles source de contamination de l'eau , *revue des sciences de l'eau*, vol.24, pp.209-238, 2011.
- [27] R. IRANKUNDA , élimination de la Rhodamine B par un biosorbant, mémoire de master, université de Mostaganem, 2018
- [28] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [29] Khalfaoui A. 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, Université Mentouri -Constantine, 2012.

- [30] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [31] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [32] M. T. Ikhlass, Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l' alumine activée et par dialyse ionique croisée, Tunis: HAL archives ouvertes, 2012.
- [33] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [34] M. Lopez-Ramon V. Stoeckli., F. Moreno-Castilla .C. Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37. (2000). pp. 1215-1221
- [35] School of Chemistry, « Proceeding of the International Symposium on surface Area Determination », University of Bristol, U.K, (1969).
- [36] L.Hassaini,S. Bousba,« Adsorption d'un polluant organique sur les phosphates naturels de la région de Djebel Onk (Tébessa-Algérie) », Master, université de Bejaia, (2011).
- [37] Julien REUNGOAT,« Étude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2007).
- [38] M.RICHOU,« Étude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTUROR », thèse de doctorat, Université de Provence, (2007).
- [39] D. Das et Al,« Removal of CR (VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon », journal of colloid and interface science 232235-240, (2000).
- [40] M.O.S.O. Kandou, « Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite en laboratoire du comportement de deux pesticides », Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2004).
- [41] L.Khezamy, A.Chetouani, B.Taouk and R, «Capart, Powder Technology», 157, P48, (2005).
- [42] Bouziane N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine,30/05/2007.
- [43] Schrotter J-C.Daines C. Bozkaya B. Elimination de la matière organique dans les concentras membranaires, Anjou Recherche Chemin de la Digue-BP76, 2008.
- [44] A.DERYLO-MARCZWESKA et A.W. MARKWESKI, « Influence of pH and adsorbate on adsorption of benzene derivatives on activated carbon», Ads. Sci. Tech 174-178 (2000).



- [45] F.A.Batzias et D.K.Sidiras, « Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems », *bioresource technology* 98(2007)1208-1217.pared from waste apricot, *Journal of Hazardous Materials B*137 1719-1729 (2006).
- [46] F. BOUDRAHEM, « Adsorption du plomb et de Cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétales », Thèse de Doctorat, Université de Bejaïa, (2012).
- [47] V.C. Srivastava et Al, « Adsorptive removed of phenol by begasse fly ash and activated carbon: equilibrium, Kinetics and thermodynamics ». *Colloids and surfaces. Physicochem. Eng, Aspect* 27289-104 (2006).
- [48] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8441–8444.
- [49] M. Benallou Benzekri, N. Benderdouche, B. Bestani, N. Douara, L. Duclaux, Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes. *J. Mater. Environ. Sci.*, 9 (2018) 272-284.
- [50] Kifuani K.M., Mukana W.M., Ndelo D.P., Nsuadi F. et Mubo S. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. *Rev. Cong. Sci. Nuc.*18 (2002) 135 – 144.
- [51] Martin R.J. and Iwugo K.O. Selection criteria for commercial activated carbons in wastewater treatment. *Publ. Hlth Engr*, 982 (1979) 73-82.
- [52] N .Benderdouche, Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique, Ph, D (Thèse) Département de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie (USTOMB), Algérie 2004.
- [53] A. Ouldoumna, L. Reinert, N. Benderdouche, B. Bestani and L. Duclaux, Characterization and application of three novel biosorbents “Eucalyptus globulus, Cynara cardunculus, and Prunus cerasifera” to dye removal, *J Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) 3527–3538
- [54] C. Rey-Castro and P. Lodeiro, Acid-base properties of brown seaweed biomass considered as a Donnan gel. A model reflecting electrostatic effects and chemical heterogeneity, *J Environ. Sci. Technol*, 37 (2003) 5159-5167.
- [55] J. Jagiello and J.P. Olivier, A simple two-dimensional NLDFT model of gas adsorption in finite carbon pores. Application to pore structure analysis, *J Phys. Chem*, 113 (2009) 19382–19385.
- [56] J.X. Lin, S.L. Zhan, M.H. Fang, X.Q. Qian and H. Yang, Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash, *J. Environ. Manage*, 87 (2008)193–200.

[57] M.C. Ncibi, B. Mahjoub and M. Seffen, Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres, *J Hazard Mater*, 139 (2007) 280– 285.