



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
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Process Engineering Department of



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

The Date

التاريخ :

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

**Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un polluant
organique par un déchet végétal**

Présenté par

1-HADJ ZOBIR HADJ YACINE .

2-KHATEM ABDERRAZAK

Soutenu le 18/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	M ^{me} BENDENIA Souhila	Pr	Université de Mostaganem
Examinatrice :	M ^{me} DOUARA Nadia	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M ^{me} ZERHOUNI Anissa	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

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.

Noustenons à adresser nos sincères remerciements à notre encadreur Madame Anissa ZEHROUNI, Maitre de conférences 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.

Nousexprimonsnos 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 Nadia DOUARA, Maitre de conférences à l'université de Mostaganem , pour avoir accepté d'examiner ce travail.

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

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

Dédicace

Je dédie ce mémoire de fin d'études à ma famille, qui a toujours été mon roc et ma source de soutien inébranlable. Votre amour, votre encouragement et votre croyance en moi ont été des moteurs essentiels dans la réalisation de ce projet. Je vous suis profondément reconnaissant pour votre soutien constant et votre confiance en mes capacités.

J'adresse également cette dédicace à mes amis proches, qui ont été présents à mes côtés tout au long de mon parcours universitaire. Vos encouragements, vos conseils et votre amitié précieuse ont rendu cette expérience encore plus significative. Merci d'avoir partagé ces moments avec moi et de m'avoir soutenu dans toutes les étapes de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes professeurs et mes encadrants, qui ont investi leur temps et leur expertise pour me guider et m'encourager tout au long de mes études. Votre engagement pédagogique et votre passion pour le savoir m'ont inspiré et m'ont permis de repousser mes limites académiques.

Enfin, je dédie ce mémoire à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à mon parcours éducatif et à la réalisation de ce projet. Votre soutien moral, vos conseils précieux et votre présence ont été des facteurs clés dans la concrétisation de ce travail de fin d'études.

Je suis profondément reconnaissant envers tous ceux qui ont joué un rôle dans cette aventure. Votre soutien indéfectible a été essentiel, et je vous en suis éternellement reconnaissant.

Ce mémoire est un témoignage de notre collaboration et de notre réussite collective. Merci du fond du cœur pour votre amour, votre soutien et votre confiance. Cette dédicace vous est dédiée avec une immense gratitude.

Résumé

Cette étude se concentre sur l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un charbon actif préparé à partir d'une plante végétale, en utilisant l'acide phosphorique comme agent d'activation. Les chercheurs ont examiné les conditions propices au développement de la porosité du charbon actif afin d'améliorer son efficacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène. Divers paramètres tels que le temps, la dose d'adsorbant, le pH et la température ont été étudiés pour évaluer leur impact sur les capacités d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption ont été correctement décrites à l'aide des modèles bien établis de Langmuir et de Freundlich. De plus, la cinétique d'adsorption du colorant a été étudiée en utilisant les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. Ainsi qu'une étude thermodynamique.

Les résultats obtenus indiquent que la plante végétale peut être valorisée en un charbon actif économique, capable de rivaliser avantageusement avec d'autres adsorbants pour l'élimination des colorants tels que le bleu de méthylène en solutions aqueuses.

Cette recherche démontre ainsi les possibilités de valorisation de la plante végétale en tant que matière première pour la production de charbon actif efficace, offrant ainsi une alternative prometteuse dans le domaine de l'élimination des colorants industriels.

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

Abstract

This study focuses on the kinetic and thermodynamic investigation of the adsorption process using activated carbon prepared from a plant source, employing phosphoric acid as an activation agent. The researchers examined the favorable conditions for developing porosity in the activated carbon to enhance its adsorption efficiency for methylene blue dye. Various parameters such as time, adsorbent dosage, pH, and temperature were studied to evaluate their impact on the adsorption capacities.

The adsorption isotherms were well described using established models such as Langmuir and Freundlich. Additionally, the adsorption kinetics of the dye were investigated using pseudo-first-order and pseudo-second-order models, along with a thermodynamic study.

The obtained results indicate that the plant source can be utilized as an economical activated carbon, capable of competing favorably with other adsorbents for the removal of dyes like methylene blue from aqueous solutions. This research demonstrates the potential utilization of the plant source as a raw material for the production of effective activated carbon, offering a promising alternative in the field of industrial dye removal.

Keywords: plant source; activated carbon; adsorption; methylene blue.

ملخص

تركز هذه الدراسة على التحقيق الحراري والديناميكي الحراري لعملية الامتزاز باستخدام الكربون المنشط المحضر من مصدر نباتي، باستخدام حمض الفوسفوريك كعامل تنشيط. فحص الباحثون الظروف المواتية لتطوير المسامية في الكربون المنشط لتعزيز كفاءة امتزازه للصبغة الزرقاء الميثيلين. تمت دراسة معايير مختلفة مثل الوقت والجرعة الامتزازية ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة لتقييم تأثيرها على قدرات الامتزاز

بالإضافة إلى ذلك، تم Langmuir و Freundlich تم وصف متساوات الامتزاز جيداً باستخدام نماذج راسخة مثل التحقيق في حركية الامتزاز للصبغة باستخدام نماذج من الدرجة الأولى الزائفة ونماذج من الدرجة الثانية الزائفة، جنباً إلى جنب مع دراسة ديناميكية حرارية

تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى أنه يمكن استخدام مصدر النبات ككربون اقتصادي منشط، قادر على التنافس بشكل إيجابي مع المواد الامتزازية الأخرى لإزالة الأصباغ مثل الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية. يوضح هذا البحث إمكانية استخدام مصدر النبات كمادة خام لإنتاج الكربون المنشط الفعال، مما يوفر بديلاً واعدًا في مجال إزالة الصبغة الصناعية

الكلمات الرئيسية: المصدر النباتي ؛ الكربون المنشط ؛ والامتزاز ؛ أزرق الميثيلين

Sommaire

Introduction générale.....	14
PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-Charbon actif.....	17
I.1.Définition.....	17
I.2.activationCA	18
I.2.1.Activation thermique.....	18
I.2.2.Activation chimique.....	18
I.3.Caractérisation des charbons actifs.....	19
I.3.1.Analyse IRTF.....	19
I.3.2.Indice d'Iode.....	19
I.3.3.Indice de Bleu de Méthylène.....	19
I.3.4.Indice du phénol	20
I.3.5.Méthode de Boehm	20
I.3.6. pH du Point de zéro charge pH_{PZC} (point of zéro charge).....	20
II-Pollution de l'eau	21
III-Les colorants.....	21
III.1. Généralités.....	22
III.1.1.Eutrophisation	22
III.1.2.Sous oxygénation	22
III.1.3.Couleur, odeur, turbidité	23
III.1.4.Bioaccumulation	23
III.1.5.Effets cancérogènes, mutagènes et tératogènes	23
III.1.6.Méthodes d'élimination des colorants	23
III.2. Les constituants d'un colorant.....	24
III.3. Classification des colorants.....	24
III.3.1. Classification Chimique.....	24
III.3.2. Classification tinctoriale.....	25
a. Colorants acides ou anioniques	25
b. Colorants basiques ou cationiques.....	26
III.4.Application des colorants.....	26
IV. ADSORPTION ET ÉTUDE PARAMÉTRIQUE	26
IV.1.Généralités.....	26
IV.2.Nature de l'adsorption.....	27

IV.2.1. Adsorption physique ou physisorption	27
IV.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption	28
IV.2.3. Différence entre la physisorption et la chimisorption.....	28
IV.3. Facteurs influençant l'adsorption	28
a .pH de la solution	28
b . Surface spécifique	29
c .Nature de l'adsorbat	29
IV.4.Modèles d'adsorption.....	29
IV.4.1 Modèle de Langmuir.....	29
IV.4.2. Modèle de Freundlich.....	30
V. La Cinétique d 'adsorption.....	31
V.1 Modèles cinétique d'adsorption.....	32
A. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	32
B. Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	33
C. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	33
VI. Étude Thermodynamique.....	34
PARTIE II :SYNTHESE EXPERIMENTALE	
VII-Matériels et méthodes expérimentales.....	37
VII.1.Produits et appareillage.....	37
a. produits chimique.....	37
b. appareillage.....	37
VII.2.Préparation des charbons actifs.....	37
VII.3.Différentes techniques de caractérisation.....	38
VII.3.1.Indice de bleu de méthylène.....	38
VII.3.2.Surface accessible au bleu de méthylène.....	38
VII.4. Colorant étudié : Le Bleu de Méthylène.....	39
a. utilisations.....	40
b. toxicité	40
VII.5. Méthodes d'analyse.....	40
VII.5.1. La spectrophotométrie	40
VII.6. Étude paramétrique.....	41
VII.7. isotherme d'adsorption BM.....	42
VII.8.Cinétiques d'adsorption.....	42

VII.9. Étude thermodynamique	42
VIII-Résultats et discussion.....	43
VIII.1. Préparation et Caractérisation de l'adsorbant.....	43.
VIII.1.1. Indice d'iode et de bleu de méthylène.....	43
VIII.1.2. Spectroscopie infrarouge.....	44
VIII.1.3. pH de point de charge zéro (pH _{pcz}).....	44
VIII.2. Courbe d'étalonnage.....	45
VIII.3. Cinétique d'adsorption de BM	46
VIII.4. Etude Thermodynamique	49
VIII.5. Comparaison entre les deux charbons actifs étudiés.....	51
CONCLUSION GENERALE.....	52
Références bibliographiques	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes	24
Tableau III.2 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration.....	24
Tableau III.3 : Famille des colorants.....	24
Tableau IV.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	28
Tableau VII.1 : Propriétés physiques et chimiques du colorant.....	39
Tableau VII.2 : Étude paramétrique.....	41
Tableau VII.3 : Résultats des isothermes d'adsorption de BM	42
Tableau VIII.1 : Détermination de l'indice d'iode et de bleu de méthylène des charbon...43	
Tableau VIII.2 : pH initial et final de la solution de NaCl.....	45
Tableau VIII.3 : valeurs de concentration et de l'absorbance.....	45
Tableau VIII.4 : Cinétique d'adsorption de BM par CA40%	46
Tableau VIII.5 : valeurs théorique de Q_e et K CA 40%.....	47
Tableau VIII.6 : Cinétique d'adsorption de BM par CA20%	48
Tableau VIII.7 : valeurs théorique de Q_e et K CA 20%.....	48
Tableau VIII.8 : paramètres Thermodynamique CA 20%.....	49
Tableau VIII.9 : paramètres thermodynamique CA 40%.....	50
Tableau VIII.10 : Comparaison entre les deux charbon actifs étudiés pour l'adsorption	51

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure chimique et poreuse du charbon actif	17
Figure I.2 : Représentation bidimensionnelle de l'activation du charbon.....	18
Figure I.3 : Schéma de processus de la production du charbon actif	19
Figure IV.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	27
Figure V.1 : les étapes de la cinétique d'adsorption.....	32
Figure VI.1 : Effet de température sur l'adsorption.....	35
Figure VII.1 : Schéma du protocole expérimental de l'activation chimique.....	38
Figure VII. 1 : Absorption de la lumière.....	41
Figure VII.3 Isotherme d'adsorption du BM par CA40% et CA20%	42
Figure VIII .1 : spectroscopie FTIR.....	44
Figure VIII.2 Point de charge nulle pour le charbon actif CA40%.....	45
Figure VIII.3 : courbe d'étalonnage BM.....	46
Figure VIII.4 : Cinétique de pseudo-premier ordre.....	47
Figure VIII.5 Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par CA40%.....	47
Figure VIII.6 : Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de BM par CA40%.....	47
Figure VIII.7 : Cinétique de pseudo-premier ordre.....	48
Figure VIII.8 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par CA20%.....	48
Figure VIII.9 : Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de BM par CA20%.....	48
Figure VIII.10 : $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ CA40%.....	49
Figure VIII.11 : $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ CA40%.	50

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
Q_e	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
Q_m	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
C_e :	Concentration de soluté à l'équilibre	mg /L
KF	Constante de Freundlich	$mg^{1-1/n}. L^{1/n}. g^{-1}$
1/n	Paramètre relié à l'intensité d'adsorption	
K_1 :	La constante de vitesse de premier ordre	min ⁻¹
M	Masse de l'adsorbant	G
C_0	Concentration initiale de la solution	mg.L ⁻¹
C_t	Concentration résiduelle à l'instant t de la solution	mg.L ⁻¹
K_2	Constante de vitesse de pseudo-second-ordre	$g.mg^{-1}.min^{-1}$
KD	Constante de vitesse de diffusion dans les pores	$mg.g^{-1}.min^{-1/2}$
q_t	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 ²	coefficient de corrélation	
N	nombre d'Avogadro ($6,023 * 10^{23}$).	
S	surface occupée par une molécule de bleu méthylène (119 \AA^2).	Å^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	
<i>H₃PO₄</i>	Acide Phosphorique	
<i>NaOH.</i>	Hydroxyde de sodium	
<i>HCl.</i>	Acide chlorhydrique	
<i>NaCl.</i>	Chlorure de Sodium	

Introduction générale

La pollution de l'environnement est devenue un problème pour le monde entier. Plusieurs chercheurs s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des polluants qui sont la source des différents troubles de l'écosystème tels que le changement climatique, la disparition de certaines espèces végétales et animales, les différentes maladies cancérigènes, etc. Les polluants proviennent des activités humaines et contaminent l'eau, l'air et le sol [1].

La pollution de l'eau provient des activités domestiques (les eaux usées ménagères, les eaux rejetées par les hôpitaux, etc.), industrielles, agricoles et les phénomènes naturels tels que la pluie qui s'écoule sur le sol chargé des polluants (exemple : les métaux lourds, les pesticides dans des champs,...). La pluie peut aussi transporter les polluants de l'atmosphère (le dioxyde soufre, le dioxyde de carbone, etc.) vers le sol, c'est à dire les pluies acides. L'eau provenant des activités industrielles et agricoles est chargée des produits chimiques tels que les résidus de traitement métallurgique, les métaux lourds, les hydrocarbures, les engrais et pesticides, les colorants etc. [2]

Cependant, les eaux usées colorées sont à l'origine de la pollution une fois évacuées dans l'environnement car la majorité est peu biodégradable. Les colorants utilisés dans l'industrie textile sont peu biodégradables par contre ceux alimentaires sont accessibles à la biodégradation.

De nombreuses études ont été menées pour éliminer la couleur des eaux rejetées par les teintureries, et des procédés tels que la coagulation-floculation, le traitement biologique, l'oxydation, l'adsorption sur des matériaux adsorbants et les procédés membranaires se sont révélés efficaces [3].

La technique d'adsorption est de plus en plus utilisée pour son efficacité dans l'élimination des micropolluants organiques ou minéraux, grâce aux interactions électrostatiques entre l'adsorbant et les polluants [4]. Son principe consiste à piéger les colorants

à l'aide d'un matériau solide appelé adsorbant. La littérature scientifique recense plusieurs matériaux solides tels que les argiles, les zéolites, les alumines activées, les boues, les biomasses, les résidus agricoles, les sous-produits industriels et le charbon actif, pouvant être utilisés dans des processus de décoloration des eaux.

L'adsorption de polluants sur du charbon actif est devenue une méthode analytique très efficace et simple à utiliser, et la valorisation des déchets alimentaires sans produire de nouveaux polluants constitue un grand défi recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. La préparation de charbons actifs à partir de déchets végétaux présente un intérêt économique considérable, car elle permet d'utiliser directement ces matériaux de départ après des transformations simples. De nombreuses études ont montré que l'adsorption sur du charbon actif offre de bons rendements.

L'étude présentée dans ce manuscrit a été réalisée au Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires, son objectif était d'étudier la cinétique et la thermodynamique sur l'adsorption en utilisant un déchet végétal provenant d'une plante végétale très répandue dans la région méditerranéenne, afin d'éliminer un colorant cationique spécifique, qui est le Bleu de méthylène.

Le mémoire est structuré en deux grandes parties ;

La première relative à une synthèse bibliographique qui englobe des généralités sur les 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

la deuxième partie 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 clôturée par une conclusion générale relatant les principaux résultats et des suggestions pour une éventuelle amélioration et continuation du travail.

Partie I : partie théorique

I. CHARBON ACTIF

Le charbon actif est un matériau efficace pour éliminer les polluants organiques et inorganiques de l'eau potable. Selon une étude publiée dans la revue *Environmental Science & Technology* en 2015, le charbon actif est capable d'éliminer les contaminants émergents tels que les produits pharmaceutiques et les produits chimiques perfluorés, qui sont souvent présents dans l'eau potable[7].

L'utilisation de charbon actif peut réduire la quantité de produits chimiques nécessaires pour traiter l'eau potable, réduisant ainsi les coûts et les impacts environnementaux de ces produits chimiques. Selon une étude publiée dans la revue *Water Research* en 2016, l'utilisation de charbon actif pour traiter l'eau potable peut réduire la quantité de chlore nécessaire pour désinfecter l'eau, réduisant ainsi la production de sous-produits de désinfection potentiellement dangereux pour la santé humaine [8].

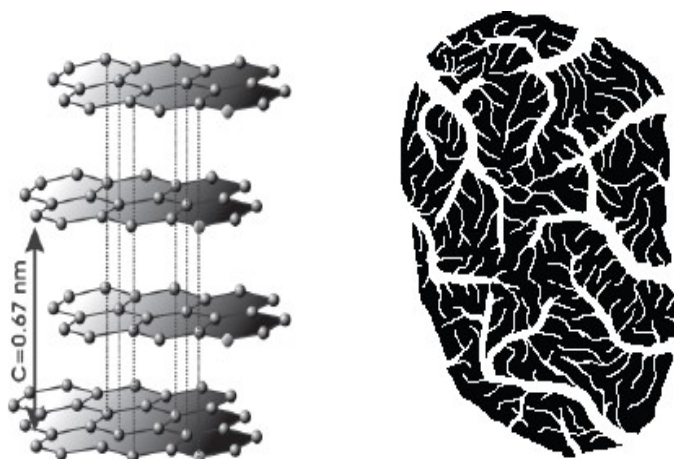


Figure I.1 : Structure chimique et poreuse du charbon actif

I.1. Définition

Le charbon actif est un matériau poreux à base de carbone qui possède une grande surface spécifique et une structure poreuse. Il est largement utilisé dans l'industrie pour l'adsorption et la purification de divers fluides tels que l'eau, l'air et les gaz. Le charbon actif est obtenu à partir de matières organiques riches en carbone, telles que le bois, les coques de noix de coco et les polymères synthétiques[9].

En somme, le rôle du charbon actif est de purifier l'air et l'eau, ainsi que les liquides alimentaires et pharmaceutiques, en éliminant les impuretés et les contaminants grâce à son pouvoir d'adsorption.

I.2. Activation d'un charbon actif

L'activation d'un charbon actif est un processus qui permet d'augmenter la surface spécifique et la capacité d'adsorption du charbon en créant une structure poreuse. Il existe deux méthodes courantes pour activer un charbon actif : l'activation thermique et l'activation chimique.

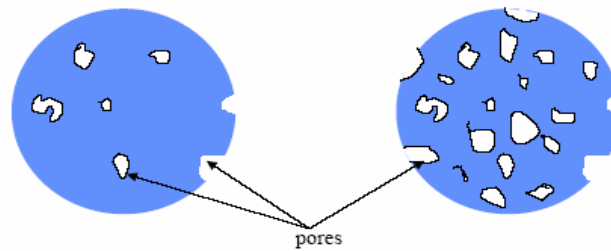


Figure I.2 : Représentation bidimensionnelle de l'activation du charbon

I.2.1. L'activation thermique consiste à chauffer le charbon à des températures élevées (entre 700 et 1000 °C) en présence de gaz, généralement de la vapeur d'eau ou du gaz carbonique. Cette méthode est couramment utilisée car elle est relativement simple et peu coûteuse. Lors de l'activation thermique, les gaz pénètrent dans le charbon et créent des pores dans la structure, augmentant ainsi la surface spécifique du charbon et sa capacité d'adsorption. Le temps et la température d'activation sont des facteurs clés qui déterminent les propriétés du charbon actif final.

I.2.2. L'activation chimique implique l'utilisation d'un agent chimique pour activer le charbon. Des agents chimiques couramment utilisés sont l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'hydroxyde de potassium. L'agent chimique est ajouté à la matière première avant la carbonisation, puis le charbon est chauffé à des températures élevées. Cette méthode peut être plus coûteuse que l'activation thermique, mais elle peut produire un charbon actif avec une surface spécifique encore plus élevée.

L'activation est une étape clé dans la production d'un charbon actif de qualité, car elle peut affecter les propriétés du charbon actif final, telles que la surface spécifique, la taille des pores et la capacité d'adsorption.

La Figure 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

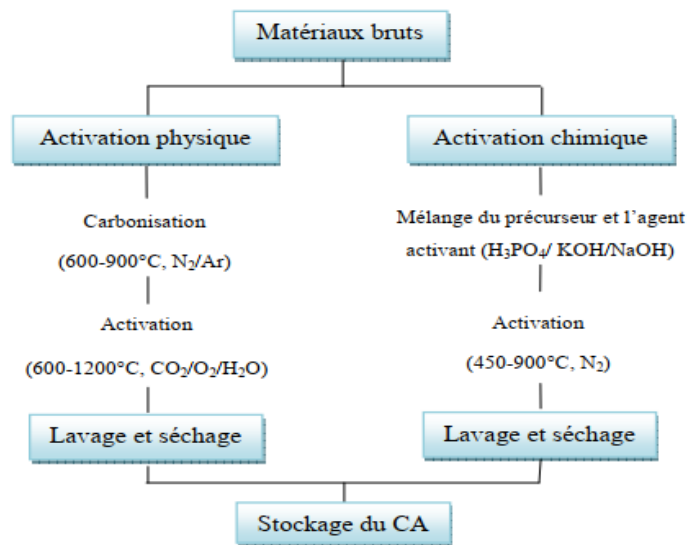


Figure I.3 : Schéma de processus de la production du charbon actif [13]

I.3. Caractérisation des charbons actifs

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

I.3.1. 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.3.2. Indice d'Iode

L'indice d'Iode est la masse d'iode adsorbée par gramme de charbon actif (mg d'I₂/ 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 Å², correspondant 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.3.3. 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 130\AA^2 [15].

I.3.4. 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.3.5. Méthode de Boehm

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, NaHCO_3 (pKa = 6,37), le carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25), l'hydroxyde de sodium, le NaOH (pKa = 15,74), et l'éthoxyde de sodium, NaOC_2H_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.3.6. pH du Point de zéro charge pH_{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. POLLUTION DE L'EAU

La pollution des eaux est un enjeu environnemental majeur qui affecte la santé des écosystèmes aquatiques, la qualité de l'eau potable et la santé humaine. Les sources de pollution des eaux peuvent être multiples, telles que les rejets industriels, les eaux usées, les pesticides, les déchets plastiques, et les hydrocarbures. Les conséquences de la pollution des eaux peuvent être graves, allant de la mort de poissons et d'autres espèces animales à la propagation de maladies chez les humains qui consomment de l'eau contaminée.

La pollution de l'eau peut causer des perturbations écologiques importantes. Selon une étude publiée dans la revue *Environmental Pollution* en 2019, la pollution de l'eau peut réduire la biodiversité des écosystèmes aquatiques et nuire à la survie des espèces animales[5].

Les pesticides sont une source majeure de pollution des eaux et ont des impacts négatifs sur la faune et la flore aquatiques, ainsi que sur la santé humaine. Selon une étude menée en 2019 par l'Agence française pour la biodiversité, plus de la moitié des cours d'eau en France sont contaminés par des pesticides [6].

Cependant, malgré les efforts pour limiter la pollution des eaux, il reste encore beaucoup à faire pour protéger nos écosystèmes aquatiques et assurer une eau potable de qualité pour tous. La sensibilisation du public et l'éducation sur les pratiques environnementales peuvent également aider à réduire la pollution des eaux. Il est essentiel de continuer à mener des études et à développer des technologies pour prévenir, contrôler et réduire la pollution des eaux afin de protéger notre planète et notre santé.

Il existe différentes sources de pollution de l'eau. Les industries rejettent souvent des produits chimiques toxiques dans les cours d'eau, ce qui peut contaminer l'eau et nuire à la vie aquatique. Les activités agricoles, telles que l'utilisation excessive d'engrais et de pesticides, entraînent également le ruissellement des produits chimiques dans les cours d'eau, ce qui peut causer des problèmes de qualité de l'eau.

Les déchets municipaux et les eaux usées non traitées sont une autre source majeure de pollution de l'eau. Si ces déchets ne sont pas correctement traités avant d'être rejetés dans l'environnement, ils peuvent contenir des bactéries, des virus, des produits chimiques et d'autres contaminants nocifs.

Les conséquences de la pollution de l'eau sont graves. Elle peut entraîner la mort de la faune et de la flore aquatiques, perturber les écosystèmes naturels. De plus, l'eau polluée peut rendre les

ressources en eau potable inutilisables, ce qui met en danger la santé humaine. Les personnes qui consomment de l'eau contaminée peuvent développer des maladies telles que la diarrhée, l'intoxication et même des problèmes de santé à long terme tels que le cancer.

III. LES COLORANTS

III.1. Généralités

Les colorants chimiques peuvent également avoir un impact sur les écosystèmes aquatiques, affectant la qualité de l'eau et la vie marine. Selon une étude publiée dans la revue *Ecotoxicology* en 2017, les colorants azoïques synthétiques peuvent affecter la photosynthèse et la croissance des plantes aquatiques [10], ainsi que la survie des poissons.

Il existe plusieurs types de colorants qui peuvent être utilisés pour l'adsorption, notamment les colorants naturels, les colorants synthétiques et les colorants alimentaires. Les colorants naturels sont dérivés de sources végétales, animales ou minérales, tandis que les colorants synthétiques sont produits chimiquement. Les colorants alimentaires sont des colorants utilisés pour la coloration des aliments.

Tout ce qui nous entoure est imprégné de couleurs. Les objets que nous utilisons au quotidien, tels que nos vêtements, les produits alimentaires, les produits cosmétiques et pharmaceutiques, ont tous des couleurs spécifiques. Les matières colorantes sont des substances qui peuvent être colorées ou non, et qui se dissolvent ou se fixent sur un substrat pour lui donner une apparence nouvelle [17]. Leur capacité à teinter peut être observée par la manière dont elles se décolorent lorsqu'elles sont exposées à l'hydrogène (comme l'hydrogène sulfuré) ou au chlore (comme l'acide chlorhydrique).

Ces matières colorantes sont utilisées en grande quantité dans diverses industries, ce qui entraîne leur présence dans les eaux usées provenant de ces secteurs. Étant donné leur impact néfaste sur l'environnement et la vie aquatique, plusieurs politiques ont été mises en place pour exiger leur traitement dans les stations d'épuration avant d'être rejetées dans l'environnement.

III.1.1. Eutrophisation

Lors de la fabrication ou du traitement des colorants, différents ions peuvent être libérés, par exemple, les phosphates utilisés comme détergents pour embellir les tissus et les nitrates produits par l'action des microorganismes sur les colorants. Ces ions sont toxiques pour la vie aquatique, tels que les poissons. Ils entraînent la prolifération des plantes aquatiques et appauvrissent les eaux en oxygène en entravant la photosynthèse.

III.1.2. Sous-oxygénation

Étant donné que la plupart des colorants sont des matières organiques, leur dégradation par les microorganismes nécessite une quantité importante d'oxygène, ce qui entraîne une sous-oxygénation.

III.1.3. Couleur, odeur, turbidité

La présence de colorants dans l'eau entraîne des altérations indésirables telles que des couleurs, des odeurs et des goûts désagréables. Les colorants agissent comme des obstacles à la pénétration de la lumière solaire dans l'eau, ce qui entrave la photosynthèse des plantes aquatiques.

III.1.4. Bioaccumulation

Si les colorants ne sont pas dégradés après avoir été absorbés, ils s'accumuleront chaque fois qu'une nouvelle quantité sera ajoutée. Ces substances peuvent circuler dans la chaîne alimentaire et finir par atteindre les êtres humains, avec une toxicité potentiellement supérieure à celle des produits d'origine.

III.1.5. 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] .

III.1.6. 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 CO₂ et le méthane par les microorganismes.
- Les procédés physico-chimiques
- Les méthodes d'adsorption utilisant du charbon actif et d'autres adsorbants non activés.
- Les méthodes de floculation et de coagulation, cependant, elles s'avèrent inefficaces pour éliminer les colorants basiques.
- Les méthodes membranaires telles que la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, où les polluants sont retenus par une membrane semi-perméable.
- Les méthodes chimiques.
- Les méthodes d'oxydation utilisant de l'ozone et de l'hypochlorite, qui sont des techniques efficaces pour la décoloration, mais elles sont coûteuses et génèrent une

pollution secondaire due au chlore résiduel, ce qui conduit à l'utilisation des procédés d'oxydation avancée (POA) en alternative.

III.2. Les constituants d'un colorant

Les colorants organiques sont composés de deux parties ; des groupes chromophores et d'autres groupes auxochromes [18].

Tableau III.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes[19].

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

III.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].

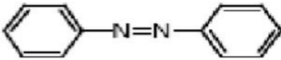
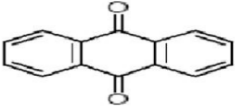
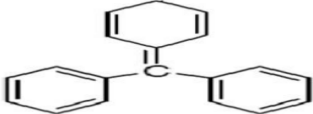
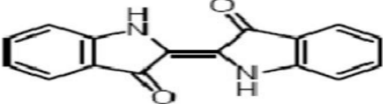

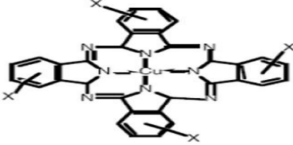
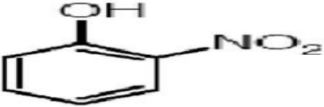
Tableau III. 2 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [21].

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.

III.3.1. Classification Chimique

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

Tableau III.3 : Famille des colorants

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

III.3.2. Classification tinctoriale

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

a. Colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont utilisés pour teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiés (nylon) en milieu légèrement acide. Ils présentent des groupements sulfonates ou carboxylates ce qui les rend solubles dans l'eau. Ces groupements forment des liaisons ioniques avec des groupements amines des substrats [24].

b. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques présentent des groupes basiques tels que les amines et les ions hydroxyles. Ce qui fait qu'ils soient bien solubles dans l'eau. Ces colorants permettent des nuances très vives et résistantes sur les fibres acryliques grâce aux liaisons entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres[25].

Un des colorants les plus importants de cette classe est le Bleu de Méthylène qui fera objet de notre étude dans ce qui suit.

III.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.

IV. ADSORPTION ET ÉTUDE PARAMÉTRIQUE

IV.1. Généralités

L'adsorption est une méthode efficace pour éliminer les polluants de l'eau. Selon une étude publiée dans la revue Chemical Engineering Journal en 2019, l'adsorption est une méthode efficace pour éliminer les polluants organiques de l'eau, tels que les colorants, les pesticides et les hydrocarbures .

L'adsorption sur des matériaux naturels tels que les coquilles d'huîtres et les coques de noix de coco peut être une alternative économique et respectueuse de l'environnement à l'utilisation du

charbon actif. Selon une étude publiée dans la revue Environmental Technology en 2020, l'utilisation de matériaux naturels pour l'adsorption des polluants peut être bénéfique pour l'environnement en réduisant les déchets et en favorisant une économie circulaire.

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

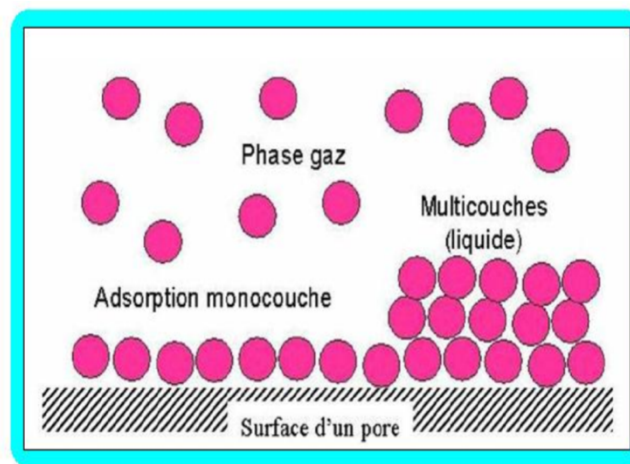


Figure IV.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [29]

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].

IV.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 :

IV.2.1. Adsorption physique ou physisorption

Les interactions entre les molécules adsorbées et l'adsorbant sont caractérisées par une faible force. Il s'agit principalement de liaisons électrostatiques de Van der Waals, avec des énergies

d'interaction allant de 5 à 40 kJ/mol. Ces interactions n'altèrent pas l'individualité des molécules adsorbées. Ce phénomène est réversible, et son inverse est appelé désorption. La physisorption est un processus non spécifique. Tout solide présente une certaine affinité pour un gaz ou un liquide spécifique. On observe ainsi la formation d'une ou plusieurs couches de molécules sur la surface de l'adsorbant.

IV.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]

Tableau IV.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'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
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

IV.3. Facteurs influençant l'adsorption

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

a. 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.

b. 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].

c. Nature de l'adsorbat

Pour que l'adsorption se produise de manière efficace, il est essentiel qu'il y ait une affinité entre le solide et le soluté. En général, les solides polaires ont tendance à adsorber préférentiellement d'autres substances polaires, tandis que les solides non polaires ont une préférence pour les substances non polaires. De plus, l'affinité du soluté pour le substrat augmente avec la masse moléculaire de l'adsorbât.

IV.4. 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].

IV.4.1. 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);

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 :

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

IV.4.2.Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, formulée en 1906, est l'une des plus anciennes équations utilisées pour décrire l'adsorption. Cette équation empirique est particulièrement adaptée à l'adsorption de solutés sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (dans le cas de l'adsorption non idéale) et en solutions diluées. Son utilisation est appropriée lorsque des données expérimentales sont disponibles.

Dans son modèle, Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption diminue de manière exponentielle avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide. Cette supposition semble 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.

V. 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 adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (I.4), fait intervenir les étapes suivantes [42]:

1^{ère}étape : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.

2^{ème}étape : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.

3^{ème}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^{ème}étape : adsorption dans un micropore. Etape très rapide

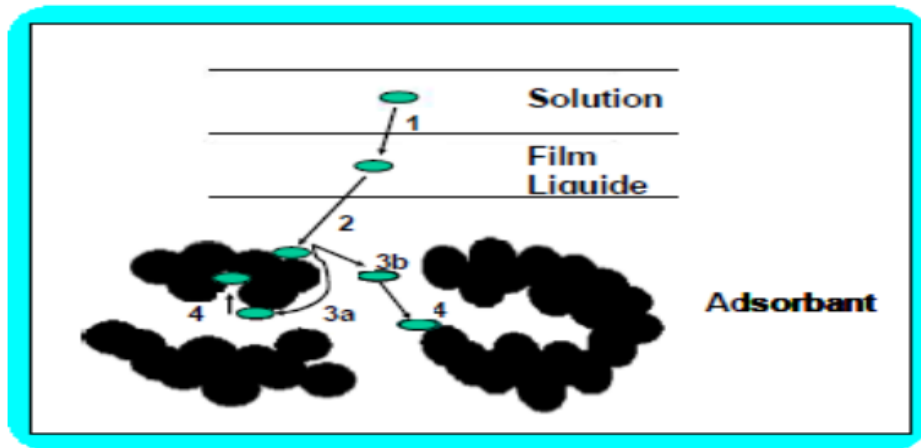


Figure V.1 : les étapes de la cinétique d'adsorption

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'adsorbé. 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'adsorbé et des conditions extérieures. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés [43].

V.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 (min^{-1}).

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé à l'équilibre et à l'instant t en (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);

C₀ : Concentration initiale de la solution (mg.L⁻¹) ;

C_t : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg.L⁻¹) ;

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg.L⁻¹).

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_e-q_t) en fonction de (t), on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente obtenue permet de calculer q_e théorique et la constante de vitesse de premier ordre K₁.

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 :

K₂ : Constante de vitesse de pseudo-second-ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹). L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et 0 et q_t 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 K₂.

C. Modèle de diffusion intra-particulaire

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

Où :

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

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

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.

VI. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un échange thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier entre la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques, peuvent aussi être considérés comme des indicateurs précieux en prévoyant le comportement d'adsorption et dépendent fortement de la température [58]. Ces paramètres qui sont la chaleur d'adsorption, l'énergie d'activation, la variation de l'énergie libre Gibbs (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et L'entropie (ΔS). Leur calcul est indispensable pour la détermination de la nature du processus de rétention

Les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption [59,60] ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. Dans l'adsorption, les réactions physico-chimiques, donnent la relation entre la constante d'équilibre et la température sous l'hypothèse que ΔH est constante dans la gamme des températures étudiées et peuvent être exprimées par l'équation de Van'tHoff[61,62]

La constante d'équilibre, K_d , peut être définie comme:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq}.m.1000} \quad (V-2)$$

Avec

- K_d : coefficient de distribution (L/g)
- C_o : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)
- C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)
- V : volume de l'adsorbat (mL)
- m : masse de l'adsorbant (g)

Les valeurs de ΔH^0 pour les systèmes étudiés ainsi que pour les polluants ont été calculées à partir de la pente de la régression linéaire de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Energie libre : $\Delta G = -RT \ln K_d$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

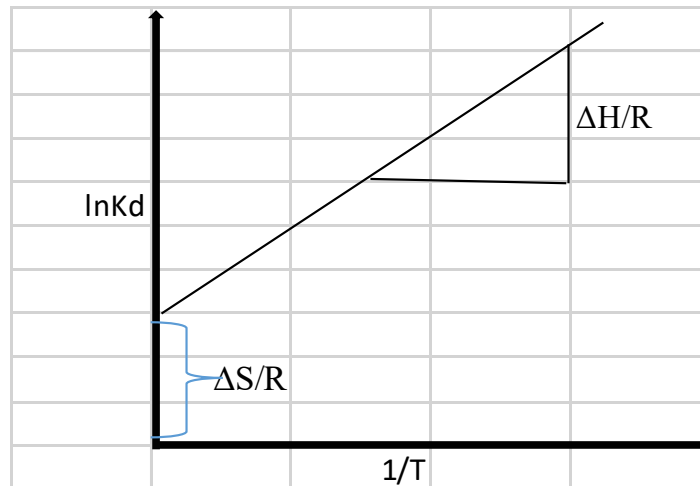


Figure VI.1: Effet de température sur l'adsorption

A partir du signe de ΔH , l'adsorption peut-être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature de l'adsorbat. Le désordre des molécules de l'adsorbant peuvent être exprimé par le ΔS . Plus ΔS augmente, plus la fixation augmente. Le signe négatif de ΔG donne une information sur la spontanéité de l'adsorption.

PARTIE II : SYNTHÈSE EXPERIMENTALE

VII. MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Pour étudier l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, nous avons fait une série d'expérience à savoir : préparation et caractérisation du charbon, et l'étude cinétique et thermodynamique.

VII.1. Produits et appareillage

a. Produits chimiques

- Bleu de méthylène.
- Acide Phosphorique H_3PO_4 .
- Charbon actif.
- Acide chlorhydrique HCl .

b. Appareillage

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

VII.2. Préparation des charbons actifs

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.

Cette dernière est plongée dans un agent déshydratant, qui est de l'acide phosphorique avec une fois une concentration de 20% en poids et une seconde fois une concentration de 40%, et ceci pendant 1 heure et 30 minutes à une température de 170°C. Après l'imprégnation, une étape de filtration est réalisée, suivie d'un séchage des matériaux. Ensuite, ils sont soumis à une pyrolyse à 600°C pendant 3 heures. Par la suite, les matériaux sont lavés avec de l'acide chlorhydrique (0,01N) et plusieurs rinçages à l'eau distillée sont effectués jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec de l'acétate de plomb donne une réaction négative. À ce stade, le charbon chimiquement activé est prêt à être utilisé.

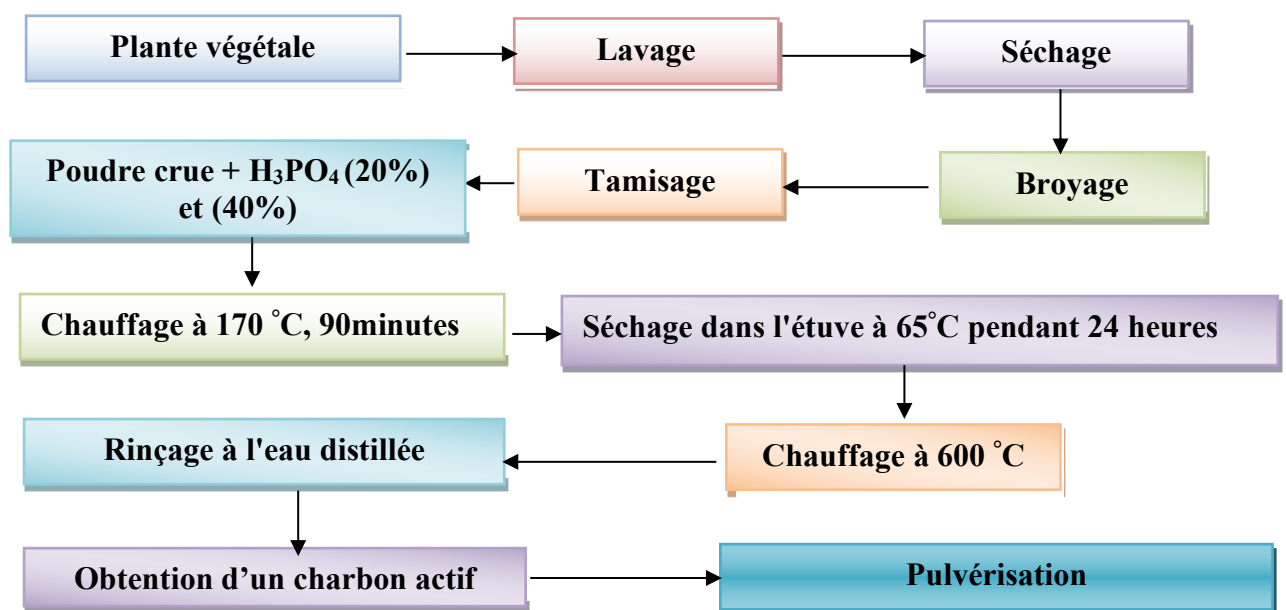


Figure VII.1 : Schéma du protocole expérimental de l'activation chimique

VII.3. Différentes techniques de caractérisation

VII.3.1. 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 Chem viron Carbon company method TM-11 [48]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et méso poreux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est prise égale à 119Å^2 [49]. Les valeurs de l'indice du bleu de méthylène peuvent aller jusqu'à 300 mg/g.

VII.3.2. 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 \AA^2).

Mm : masse molaire du bleu de méthylène hydraté (319,86 g/mol).

VII.4. Colorant étudié : Le Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique (colorant basique) de nomenclature systématique chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium ou le chlorure de méthylthionium ou thiazine Il a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876 .

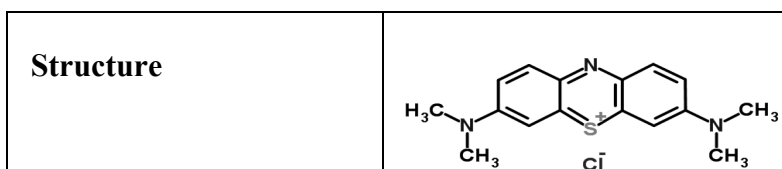
Il se présente sous forme de poudre cristalline de couleur verte qui est soluble dans l'eau. Il possède plusieurs propriétés physiques et chimiques, notamment : sa solubilité, stabilité, propriétés (colorantes, réductrices, antiseptiques, médicales et antioxydantes...)

Il est important de noter que les effets indésirables du bleu de méthylène dépendent de la dose, du mode d'exposition et de la durée d'exposition.

La structure moléculaire et les principales caractéristiques physiques et chimiques du Bleu de Méthylène sont regroupées dans le Tableau IV.1.

Tableau VII.1 : Propriétés physiques et chimiques du colorant

Propriétés	Bleu de Méthylène
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire(g/mole)	319,86
CI	52015
Aspect	Poudre verte foncée
Solubilité	Soluble dans l'eau (35,5g/L)
Absorbance maximale (nm)	665



a. Utilisations

Le bleu de méthylène a de nombreuses utilisations dans divers domaines, notamment :

- ◆ Colorant textile : il est utilisé pour teindre les tissus textiles en bleu foncé.
- ◆ Colorant microbiologique : il est utilisé comme colorant pour la coloration des échantillons microbiologiques, tels que les bactéries et les cellules.
- ◆ Traitement des infections : le Bleu de méthylène peut être utilisé comme antiseptique pour traiter les infections bactériennes et fongiques.
- ◆ Traitement médical : il est utilisé en médecine pour le traitement de certains troubles, tels que les intoxications par les cyanures et les troubles du système nerveux central.

b. Toxicité

Le bleu de méthylène peut être toxique s'il est manipulé de manière inappropriée ou en cas d'exposition prolongée. Dans le domaine chimique, les effets indésirables comprennent :

- ◆ Irritation cutanée et des yeux.
- ◆ Sensibilisation de la peau.
- ◆ Inhalation de vapeurs toxiques, qui peuvent causer des troubles respiratoires.
- ◆ Exposition orale, qui peut causer des maux d'estomac, des nausées et des vomissements.
- ◆ Toxicité aiguë en cas d'exposition massive, pouvant causer une insuffisance respiratoire, un collapsus cardiovasculaire, une insuffisance rénale, une hépatotoxicité et des convulsions.

VII.5. Méthodes d'analyse

VII.5.1. La spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrique est l'une des méthodes efficaces pour déterminer la concentration d'une solution. Elle se base sur le principe d'absorption de la lumière monochromatique dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). L'intensité de la lumière entrante est différente de l'intensité de la lumière sortante du spectrophotomètre.

$$A_{\lambda} = \log_{10} \frac{P_i}{P_t}$$

Avec

A_λ : Absorbance

P_i : Puissance radiante incidente

P_t : Puissance radiante transmise

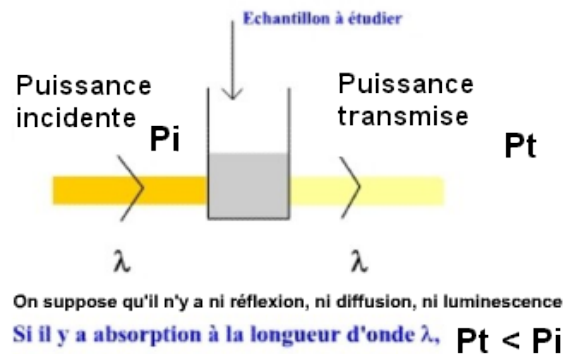


Figure VII. 2: Absorption de la lumière [2]

Pour déterminer la concentration inconnue, des solutions de faibles concentrations connues sont utilisées pour établir la loi de Beer Lambert qui est valable généralement pour des absorbances inférieurs à 1.

Loi de Beer Lambert : $A = \epsilon_\lambda \ell C$ [2]

- A : absorbance

- ϵ_λ : la caractéristique d'une substance absorbante pour une longueur d'onde maximale en $Lmg^{-1}cm^{-1}$

- ℓ : longueur de la cuve en cm

- C : la concentration mg/L

Le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration (ou la courbe d'étalonnage) donne est une droite de pente $K = \epsilon_\lambda \ell$.

VII.6. Étude paramétrique

L'adsorption du polluant en solution sur la surface d'un charbon est un équilibre réactionnel dont le rendement est influencé par plusieurs paramètres opératoires comme le temps de contact, la dose et le pH de la solution. Ces paramètres ont été étudiés et optimisés d'une étude antécédente [63].

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant

Tableau VII.2 : Étude paramétrique

charbon actif	t (min)	Dose(g)	pH
---------------	---------	---------	----

20%	90	2	7
40%	60	2	7

VII.7. Isotherme d'adsorption du BM

Ces résultats sont déjà pris d'une étude antécédente [63].

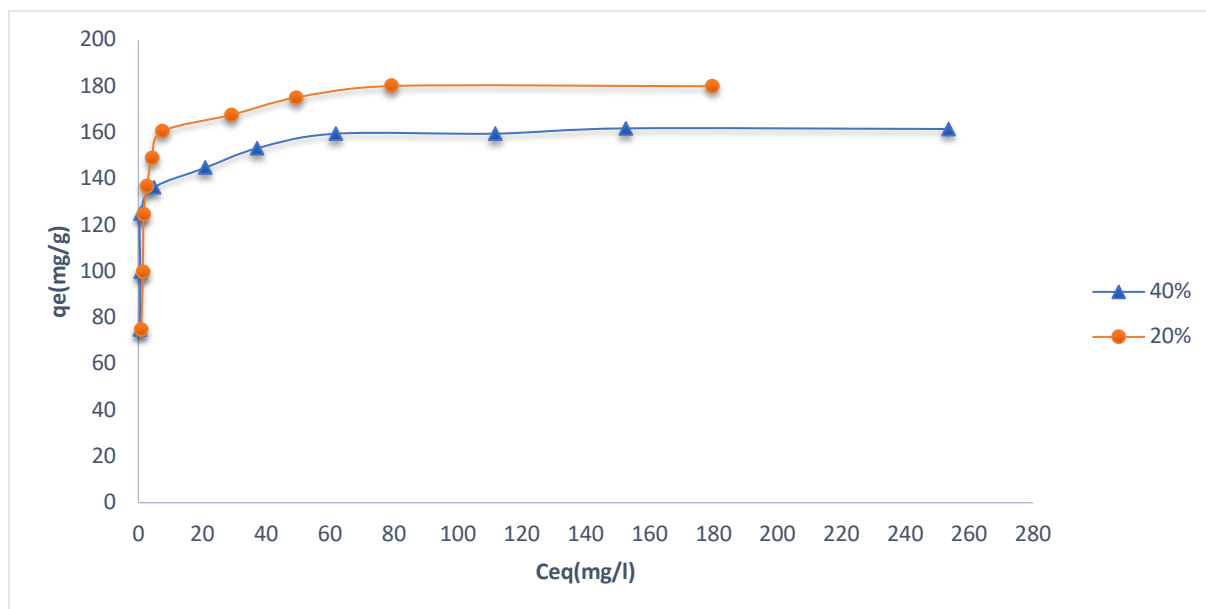


Figure VII.3 Isotherme d'adsorption du BM par CA40% (pH=7 ;t=90 min ;m=0.1g) et CA20% (pH=7 ;t=90 min ;m=0.1g)

Tableau VII.3 : Résultats des isothermes d'adsorption de BM par CA20% et CA40% [63]

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

VII.8. 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.

VII.9. Étude thermodynamique

Nous avons étudié l'influence des différentes températures sur l'adsorption des polluants étudiés. Ainsi, une masse déterminée du biosorbant est mise en suspension dans une solution de 25 mL de solution étudiée. Les flacons contenant le mélange sont placés dans un bain thermostaté. L'agitation magnétique de la suspension assure d'une part, la bonne dispersion du matériau dans la solution et l'homogénéité thermique dans la suspension. Le contacte (biosorbant-polluant) dure pour un temps déterminé pour chaque système sous des températures de 25, 30, et 40 °C. Les solutions sont centrifugées puis analysées pour déterminer leurs concentrations.

VIII.RESULTATS ET DISCUSSION

VIII.1. Préparation et Caractérisation de l'adsorbant

Pour la préparation des échantillons, environ 40 g de poudre du matériau sont imprégnés séparément dans 250 ml d'acide phosphorique à différentes concentrations (20%, 40%) et chauffés à 170°C pendant 1 heure et 30 minutes. Le matériau est préparé en suivant le même protocole expérimental décrit précédemment.

VIII.1.1.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 VII.1 représente les résultats obtenus pour les deux charbons actifs.

Tableau VIII.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 pour le charbon CA20% sont respectivement de 936,12 mg/g et 140,79 mg/g, tandis que pour le charbon CA40%, ces valeurs sont de 743 mg/g et 109,21 mg/g. Ces résultats mettent en évidence que le charbon CA20% présente les indices d'iode et de bleu de méthylène les plus élevés. Ce matériau, activé chimiquement par

l'acide phosphorique à une concentration de 20%, permet d'obtenir une structure poreuse plus développée par rapport à celui activé par l'acide phosphorique à une concentration de 40%.

VIII.1.2. Spectroscopie infrarouge

Les groupes fonctionnels de surface des adsorbants sont identifiés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à l'aide d'un spectrophotomètre IR « Prestige-21 SHIMADZU ». Les spectres IRTF de différents échantillons ont été enregistrés dans le domaine 400 à 4000 cm^{-1}

Une quantité de la poudre du C.A 40% et 20% a été comprimé avec du bromure de potassium pour former une pastille qui par passage des rayons infrarouges, un spectre infrarouge ci-dessus a été obtenu.

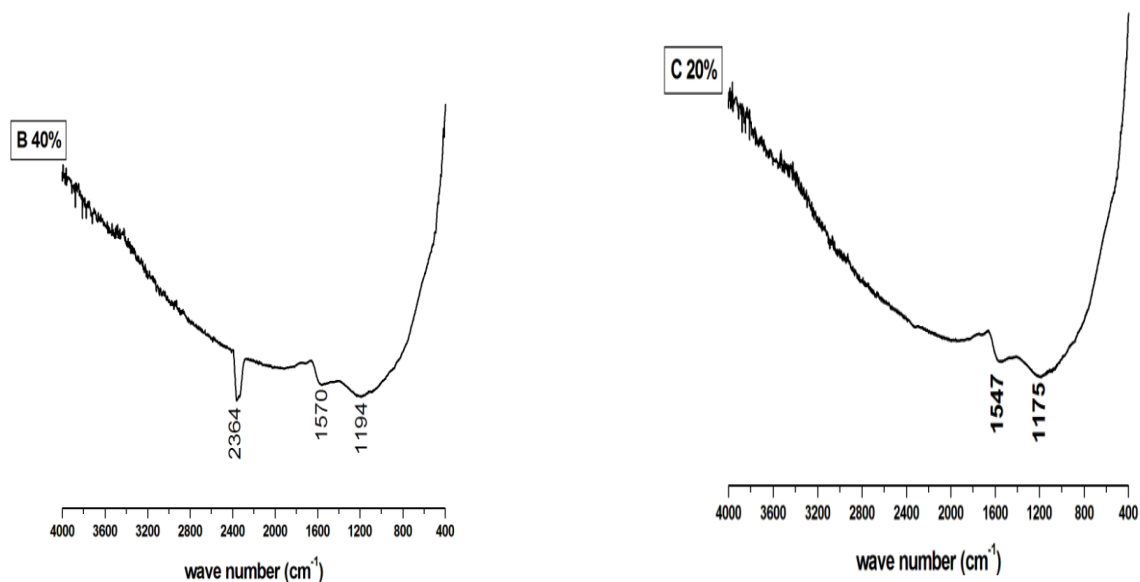


Figure VIII .1 : spectroscopie FTIR

3200-3600	Plusieurs bandes ν (OH) et N-H, vibrations d'élongation des groupements O-H dans les alcools et amines
1570	ν (C=C) aromatique, ν (C=O) amide, ν (N-H) amide, δ (N-H) amine
1220	ν (C-O) C-O-C d'éther aliphatique
1097-1037	ν (C-O) des alcools II ^{aires}
2400	δ (C=N)

VIII.1.3. pH de point de charge zéro (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} 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 VIII.2 : pH initial et final de la solution de NaCl

pHi	2,15	4,004	6,66	8,003	9,95	11,79
pHf	2,17	5,82	3,71	3,06	5,22	11,02

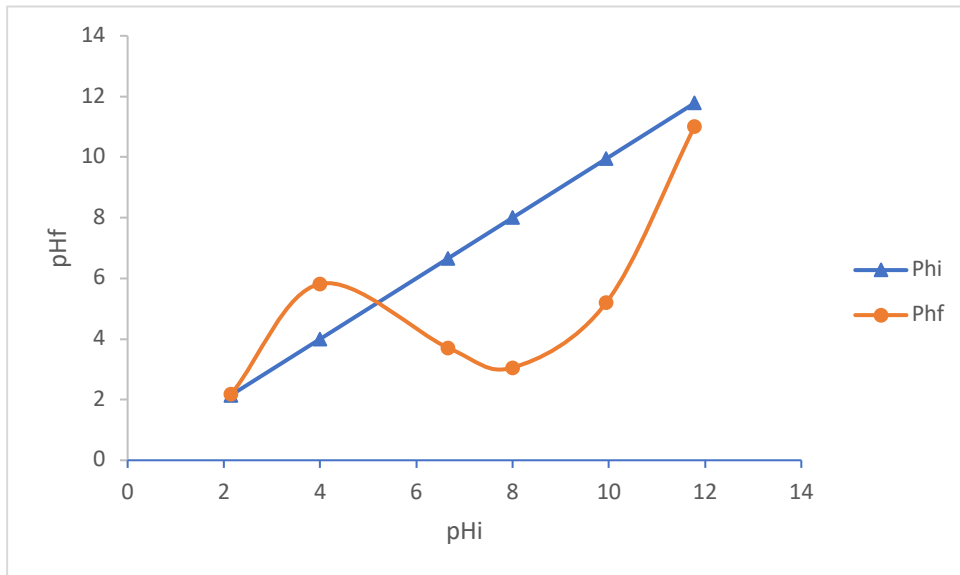


Figure VIII.2 Point de charge nulle pour le charbon actif CA40%

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_{Hpcz} du charbon ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{Hpcz}}$), celui-ci a un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Par contre, si le pH du milieu est supérieur au pH_{Hpcz} du charbon ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{Hpcz}}$), la surface de charbon actif présente une charge négative, qui favorise l'adsorption des espèces cationiques. La valeur de pH_{Hpcz} de CA40% est de 5.2 et le $\text{pH}_{\text{solution nacl}} = 6.66$. [63]

VIII.2. Courbe d'étalonnage

La méthode consiste à préparer d'abord la solution mère I (SMI) de concentration 1000 mg/L à partir de laquelle nous avons préparé une solution mère II (SMII) de concentration 100mg/L, de cette solution toute une gamme de solutions de concentration bien déterminée ont été préparées par dilution à l'eau distillée dans des fioles de 50 ml et ensuite analysées par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 665nm, afin de déterminer leurs absorbances qui nous permettra d'établir la courbe d'étalonnage du colorant.

Tableau VIII.3 : valeurs de concentration et de l'absorbance

C(mg/L)	ABS
0	0
2	0,382
3	0,599

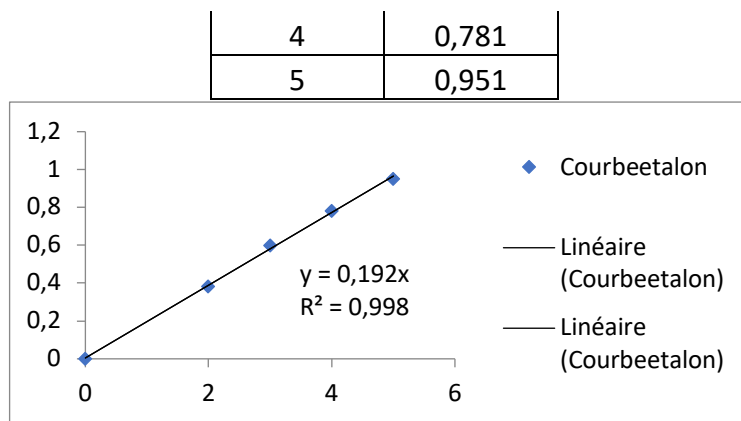


Figure VIII.3: courbe d'étalonnage BM

On constate que la courbe est une droite de coefficient de corrélation égal à 0,998 et de pente 0,192. On utilisera la relation $A=0,192C$ pour obtenir la concentration en Bleu de méthylène après l'adsorption.

VIII.3.Cinétique d'adsorption de BM

Pour examiner les processus d'adsorption du colorant BM sur les charbons, une étude cinétique a été réalisée en utilisant le modèle de Lagergren, comprenant le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-deuxième ordre, ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire.

Mode opératoire

Pour faire une étude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur le charbon, nous avons faits des expériences en variant le temps d'agitation. Dans une série d'erlenmeyer, nous avons introduit 0.1g de l'adsorbant et 25mL du B.M de concentrations de 200mg/L. le temps d'agitation a été varié de 10 minutes à 45 minutes.

Le mélange a été centrifugé à une vitesse de 2000tr/min pendant 20 minutes. Le surnageant a été analysé par le spectrophotomètre pour trouver la concentration après adsorption.

Les graphiques linéaires correspondant aux deux modèles cinétiques pour l'élimination du BM sont présentés sur les figures VII.12 et VII.13.

Tableau VIII.4 : Cinétique d'adsorption de BM par CA40% (C=200 mg/l ;m=0.1g ;pH=7)

t(min)	Qt(Mg/g)	log(qe-qt)	t/qt	\sqrt{t}
10	38,008	2,473	0,263	3,162
20	43,372	1,871	0,461	4,472
30	49,776	-2,410	0,603	5,477
40	49,829	-3,312	0,803	6,325

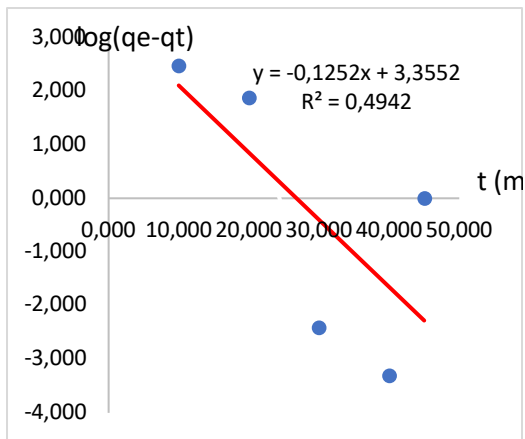


Figure VIII.4 : Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM par CA40%

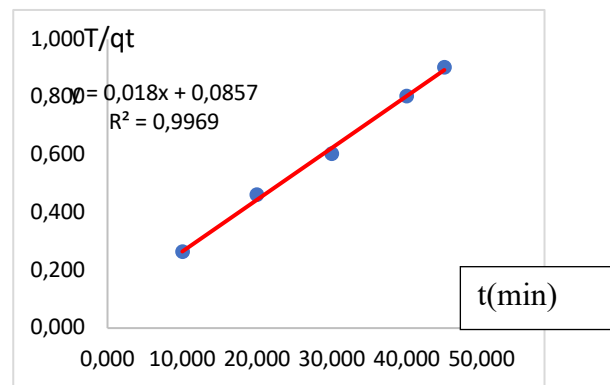


Figure VIII.5 Cinétique de pseudo-second ordre

Tableau VIII.5 : valeurs théorique de Q_e et K CA 40%

	40%	Q_e	k
1er ordre		2265,687	0,287
2 ème ordre		55,555	0,003

Cette figure montre que la représentation de t/qt en fonction de t forme une ligne droite bien ajustée, avec des coefficients de détermination plus élevés ($R^2 = 1$). Cela indique que le modèle pseudo-second ordre est plus approprié pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo-premier ordre.

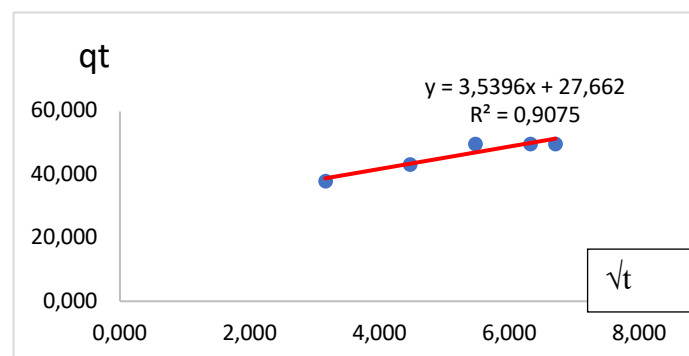


Figure VIII.6 : Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de BM par CA40%

Graphiquement on peut déterminer $K_i=3,539$ et $C= 27,66$

Tableau VIII.6 : Cinétique d'adsorption de BM par CA20% (C=200 mg/l ;m=0.1g ;pH=7)

t(min)	qt(Mg/g)	log(qe-qt)	t/qt	√t
10	35,352	1,790	0,283	3,162
20	33,138	2,105	0,604	4,472
30	40,755	-0,535	0,736	5,477
40	41,341	#NOMBRE!	0,968	6,325

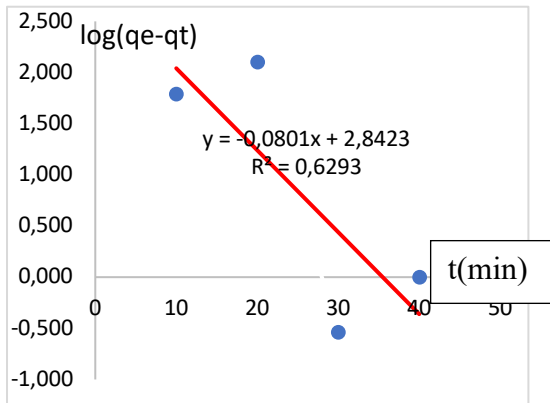


Figure VIII.7 : Cinétique de pseudo-premier ordre

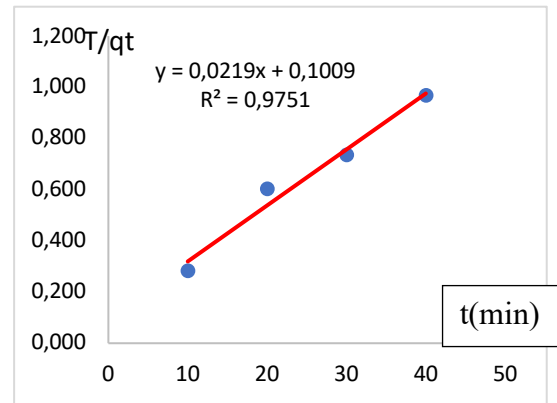


Figure VIII.8 : Cinétique de pseudo-second ordre

pour l'adsorption de BM par CA20%

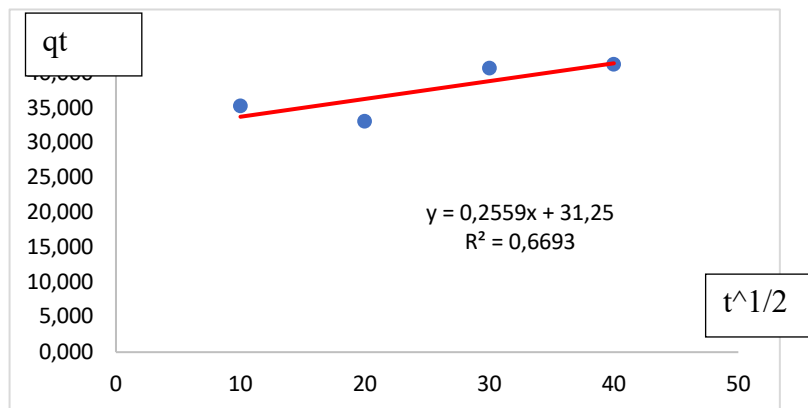


Figure VIII.9 : Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de BM par CA20%

Tableau VIII.7 : valeurs théorique de Qe et K CA 20%

20%	Qe	k
1er ordre	695,504	0,184
2 ème ordre	45,662	0,004

De même on détermine graphiquement $K_i=0,255$ et $C=31,25$

Pour le troisième modèle appliqué, le taux de diffusion d'intra-particule, présente trois étapes, la première étape est attribuée à la diffusion rapide de l'adsorbant par la solution sur la surface externe de l'adsorbant et la deuxième décrit l'étape progressive d'adsorption, où la vitesse de

diffusion d'intra-particule est lente. Cette étape est attribuée à l'étape finale d'équilibre. k_{int} c'est une constante du taux de diffusion intra-particule et ces valeurs sont déterminées à partir de la pente de la deuxième partie linéaire, l'ordonnée à l'origine qui est la constante C donne une indication sur l'épaisseur de couche limite des métaux vers l'adsorbant. Plus elle est grande, plus l'effet de la couche limite est grand. Le modèle intra-particulaire pour le charbon à 20% décrit moins bien la cinétique d'adsorption du B.M .

VIII.4.Étude Thermodynamique

Mode opératoire

Dans une série d'erlenmeyer, nous avons pris 25mL de la solution du Bleu de méthylène de concentration 200mg/L . nous avons ajouté 0,1g de l'adsorbant et nous avons agité pendant 1h à la vitesse de 630 tr/min.

L'agitation a été réalisée à différentes températures (ambiante environ 25°C, 30°C et 40°C) dans un bain thermostaté pour maintenir la température constante. La solution a été centrifugé et le surnageant a été analysé par le spectrophotomètre. Les résultats sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau. VII.4 : paramètres Thermodynamique CA 20%

Co (Mg/L)	T°(k)	LN (Kd)	1/T°(K ⁻¹)	ΔG(joule/mol)	ΔH(joule/mol)	ΔS(joule/mol)
200,000	298,000	0,574	0,003	-1423,100	158496,000	536,640
200,000	313,000	3,638	0,003	-9472,652		

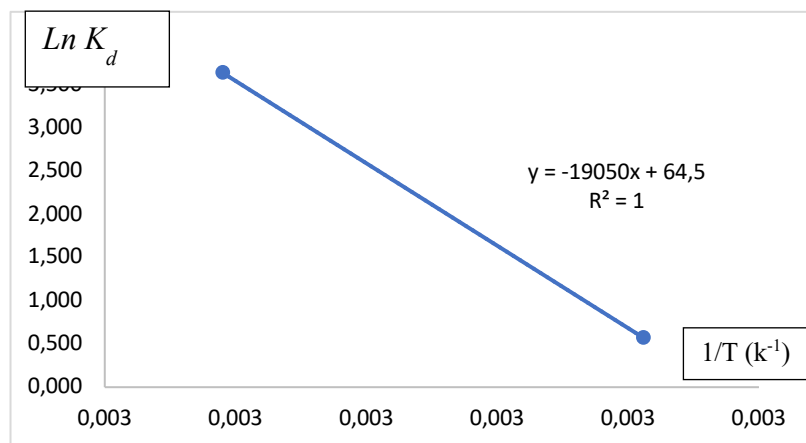


Figure VIII.10: $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ CA40%

Cette figure présente le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 40$ kJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption). Donc, le processus est exothermique.

Tableau. VIII.9 : paramètres thermodynamique CA 40%

Co (Mg/L)	T°(k)	LN (Kd)	1/T°	ΔG (joule/mol)	ΔH (joule/mol)	ΔS (joule/mol)
200,000	303,000	2,940	0,003	-7411,067	218033,920	744,033
200,000	313,000	5,703	0,003	-14851,391		

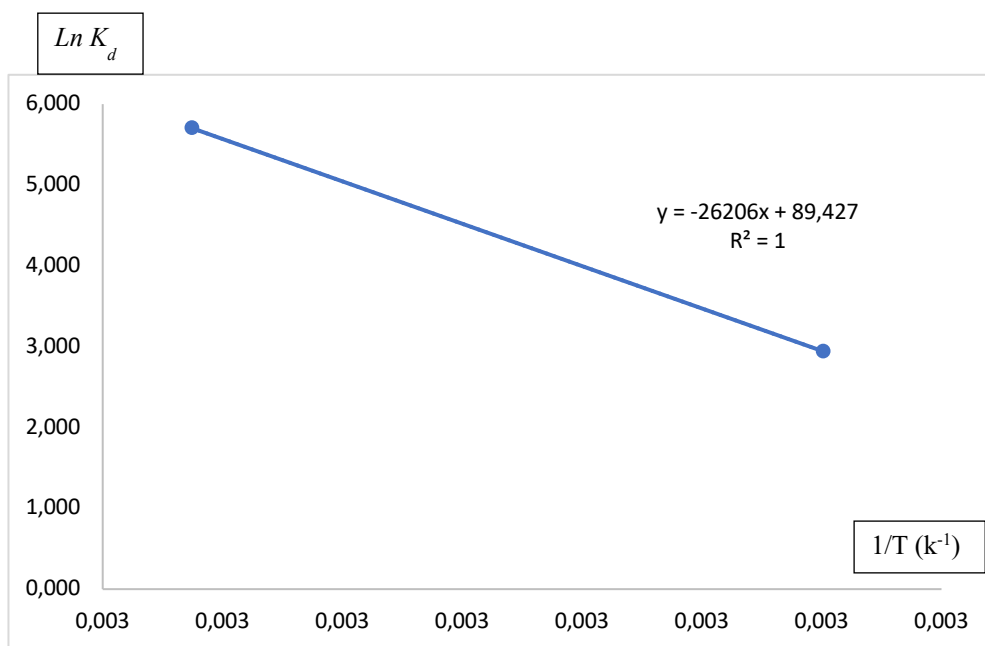


Figure VIII.11: $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ CA40%

Les graphes sont des droites de coefficients de corrélation proches de 1, la fixation du colorant sur l'adsorbant augmente avec l'augmentation de la température.

Le calcul de ces paramètres thermodynamiques à partir des valeurs des pentes et des valeurs extrapolées, Tableaux (VIII.8 et VIII.9), permet de conclure que l'adsorption du colorant étudié est un processus favorable et spontané car les valeurs de ΔG^0 sont négatives avec une constante thermodynamique réactionnelle > 1 , de plus ΔG^0 décroît quand la température augmente montrant ainsi que l'élimination du polluant considéré est favorisé. Par ailleurs, la

valeur positive de ΔH^0 indique que le processus est de nature endothermique .Le processus d'adsorption est considéré comme chimique ; ΔH^0 est supérieure à 40 kJ/mol.

L'entropie ΔS^0 peut être aussi utilisée pour décrire le désordre de l'interface solide-solution durant le processus d'élimination. Les valeurs positives de ΔS^0 suggèrent l'aspect aléatoire accru à l'interface solide- liquide lors de l'adsorption des molécules des deux colorants sur les sites actifs de la surface de l'adsorbant. La valeur positive de ΔS^0 indique également une bonne affinité du bleu de méthylène avec notre charbon

VIII.5. Comparaison entre nos deux charbons actifs étudiés et ceux de la littérature

Tableau VIII.10 :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	
Coquilles de noix de coco	250	[1]
Charbon actif préparé dans notre laboratoire	373,9	[53]
Déchets agricoles (bagasse de canne à sucre)	300	[4]
Déchets de plastique carbonisé	210	[6]
Résidus de l'industrie du papier	160	[5]
Paille de blé	150	[7]

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a été réalisé dans le but de traitement des eaux usées colorées par le Bleu de Méthylène en utilisant l'adsorption afin de protéger l'environnement. Le développement des industries utilisant les colorants fait que la recherche sur la dépollution avance aussi. L'adsorption par les charbons actifs commerciaux a toujours été une méthode ancienne utilisée.

L'objectif de cette étude était de préparer des adsorbants à partir d'une plante végétale méditerranéenne afin d'obtenir un produit capable d'éliminer le colorant bleu de méthylène.

La première partie de cette étude a été consacrée à la préparation des adsorbants en les activant avec de l'acide phosphorique à des concentrations de 40% et 20%, ainsi qu'à la caractérisation des produits obtenus. L'indice d'iode, qui est un indicateur important de la microporosité, ainsi que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène, qui caractérise la mésoporosité, ont été déterminés. Les valeurs de l'indice d'iode et du bleu de méthylène étaient de 936,12 mg/g et 140,79 mg/g respectivement pour le charbon activé à 20%, et de 743,00 mg/g et 109,21 mg/g respectivement pour le charbon activé à 40%. Ces résultats démontrent que le charbon activé à 20% présente les indices d'iode et de bleu de méthylène les plus élevés.

Une étude paramétrique antérieure a révélé que le temps d'équilibre était de 90 minutes pour le charbon activé à 20% et de 60 minutes pour le charbon activé à 40%. L'influence du pH sur le potentiel d'adsorption était significative, avec une augmentation du pH conduisant à une augmentation de la capacité d'adsorption. Les pH et doses optimales étaient de 10 et 4 g/L pour le charbon activé à 40%, et de 12 et 4 g/L pour le charbon activé à 20%.

Aussi les résultats ont montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption, avec des coefficients de corrélation proches de l'unité et des capacités d'adsorption de 181,82 mg/g et 161,29 mg/g respectivement pour le charbon activé à 20% et 40%.

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

Cette étude démontre la possibilité de valoriser les déchets végétaux en les transformant en matériaux à forte valeur ajoutée, pouvant être utilisés comme nouveaux adsorbants prometteurs pour traiter les effluents industriels chargés en colorants.

Comme perspectives, une caractérisation approfondie du charbon activé est nécessaire et est recommandée pour explorer son application pour d'autres substances polluantes organiques et inorganiques, afin de valoriser davantage son utilisation dans la lutte contre la pollution de l'environnement.

Références bibliographiques

- [1] www.idrc.ca-stories-pollution.
- [2] B. Souheila, «Élimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée,» mémoire en ligne, Souk Ahras, 2013.
- [3] Mazet M. Dusart O. Roger M. Dussoubs D M. Élimination 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][Source : J. Salles et al. (2019). Pollution des eaux superficielles : état des lieux et enjeux environnementaux.]
- [6](source : https://www.afbiodiversite.fr/sites/default/files/2021-02/rapport_indicateurs_qualite_eaux_2019.pdf).
- [7](source : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b01657>).
- Hassler, J. W. *Purification with activated carbon: Industrial, commercial, environmental*. New York: Chemical Publishing (1974).
- [8](source : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135416305062>).
- [9]"**Charcoal as a Soil Amendment and Activated Carbon Source**" par C. Steiner et Y. Teixeira, publié par CRC Press en 2019.
- [10](source : <https://link.springer.com/article/10.1007/s10646-017-1866-8>).
- [11](source : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719310592>).
- 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] (source : <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2020.1730334>).
- [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] Ecologix Environmental 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 HazardousMateriels, Chen, (1996) .(Errais Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. (2011). ThèseUniversité 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.ChekirGhedira 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 hassanbadi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [31] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université KasdiMerbah -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 concentrats 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 », *Bioresour. Technol.* 98(2007)1208-1217. Prepared 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 removal of phenol by bagasse 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., Ndalo 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. Ould mounna, L. Reinert, N. Benderdouche, B. Bestani and L. Duclaux, Characterization and application of three novel biosorbents “Eucalyptus globulus, Cynaracardunculus, 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 *Posidonioceanica* (L.) fibres, *J Hazard Mater*, 139 (2007) 280– 285.
- [58] K.G. Bhattacharyya and A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue on *Nee* (*Azadirachta indica*) leaf powder, *J Dyes and pigments*, 65(2005) 51-59.
- [59] S. Savas, Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *J Chemical Engineering*, 138 (2008) 207–214.
- [60] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Hazardous Materials*, 154 (2008) 337–346.
- [61] S. Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *J Bioresource Technology*, 99 (2008) 6214–6222.
- [62] E. Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse 2005.
- [63] ABDELAZIZ. H et BENABED. B « EFFET DE LA CONCENTRATION DE H₃PO₄ SUR L'ACTIVATION », MÉMOIR DE MASTER, UNIVERSITÉ DE MOSTAGANEM, 2021.

