



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GC/2023

MEMOIRE FIN D'ETUDE DE MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des procédés

Option: Génie chimique

Thème

**Modification et caractérisation du charbon actif par ajout de
nanoparticules métallique**

Présenté par :

Mr BENIOUDREN Djamel

Mr ABDELLI Mohamed Yacine

Présenté le 21/06/2022 devant le jury composé :

Présidente : Dr ZERHOUNI Anissa	MCB	université de Mostaganem
Examinateur : Dr BENZEKRI BENALLOU Mokhtar	MCA	université de Mostaganem
Encadrant: Dr TERMOUL Mourad	MCA	université de Mostaganem

Année universitaire : 2022-2023

Remerciements

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements et notre profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Tout d'abord, nous souhaitons exprimer notre reconnaissance envers Allah tout puissant pour nous avoir accordé la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien cette tâche.

Nous tenons également à remercier chaleureusement notre encadreur, Monsieur Mourad Termoul, maître de conférences à l'université de Mostaganem. Nous lui sommes reconnaissants de l'intérêt qu'il a porté à notre travail, ainsi que de ses orientations et conseils précieux tout au long de la réalisation de ce projet de fin d'études.

Nos remerciements vont également aux membres du jury Dr Zerhouni Anissa et Dr Benzekri Benallou Mokhtar qui ont accepté d'évaluer et de juger notre travail. Leurs expertises et leurs évaluations ont été d'une importance capitale pour enrichir notre projet.

Nous n'oublions pas de remercier les membres du laboratoire SEA2M pour leurs soutiens constants, leurs encouragements et leurs disponibilités tout au long de ce travail.

Enfin, nous souhaitons exprimer notre gratitude envers toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à la réalisation de ce travail. Leur aide, leurs conseils et leur soutien ont été d'une grande importance pour nous, et nous leur en sommes profondément reconnaissants.

Nous tenons à souligner que sans la contribution de chacune de ces personnes, ce travail n'aurait pas été possible. Leurs efforts collectifs ont joué un rôle déterminant dans notre réussite, et nous leur en sommes extrêmement reconnaissants.

Résumé

Notre travail consiste à modifier un charbon actif granulé commercial par dopage de nanoparticules d'oxydes métalliques pour améliorer son pouvoir adsorbant et comparer à celui du charbon actif commercial non modifié. Les nanoparticules métalliques combinées au charbon actif granulé (Np-CAG) qui a été préparé par co-précipitation des ions Fe^{3+}/Mn^{2+} . Afin de comprendre les propriétés de surface et la nature du processus d'adsorption vis-à-vis aux différentes substances, les nanoparticules métalliques-charbon actif granulé résultant ont été caractérisées par différentes méthodes telles que Boehm, IRTF, indice d'iode, indice du bleu de méthylène et pHpcz. Les résultats du test d'adsorption par rapport au charbon non modifié reflètent la haute efficacité du Np-CAG pour l'élimination du bleu de méthylène. Le nouveau matériau devrait avoir de vastes applications dans le domaine de traitement des eaux.

Mots clés charbon actif , Bleu méthylène , pH de point de charge nulle , ,

ملخص:

يتمثل عملنا في تعديل حبيبات الكربون المنشط التجارية عن طريق تعاطي المنشطات بجسيمات نانوية من أكاسيد المعادن لتحسين قدرتها على الامتصاص ومقارنتها بقدرة الكربون المنشط التجاري غير المعدل. الجسيمات النانوية المعدنية ممزوجة بالكربون المنشط الحبيبي (Np-GAC) الذي تم تحضيره عن طريق الترسيب المشترك للأيونات Fe^{3+} / Mn^{2+} . من أجل فهم خصائص السطح وطبيعة عملية الامتزاز فيما يتعلق بالمواد المختلفة ، تميزت جسيمات الكربون النانوية النانوية الحبيبية المعدنية الناتجة بطرق مختلفة مثل Boehm و FTIR ورقم اليود وأزرق الميثيلين و pHpcz. تعكس نتائج اختبار الامتزاز ضد الكربون غير المعدل الكفاءة العالية لـ Np-CAG لإزالة الميثيلين الأزرق. من المتوقع أن يكون للمادة الجديدة تطبيقات واسعة في مجال معالجة المياه.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الأزرق الميثيلان , نقطة الصفر درجة الحموضة, كمية كثف

Abstract

Our work consists in modifying a commercial granulated activated carbon by doping with nanoparticles of metal oxides to improve its adsorbent power and compare it to that of unmodified commercial activated carbon. Metallic nanoparticles combined with granulated activated carbon (Np-GAC) which was prepared by co-precipitation of Fe^{3+}/Mn^{2+} ions. In order to understand the surface properties and the nature of the adsorption process with respect to different substances, the resulting metallic-granulated activated carbon nanoparticles were characterized by different methods such as Boehm, FTIR, iodine number, methylene blue and pHpcz. The results of the adsorption test against unmodified carbon reflect the high efficiency of Np-CAG for the removal of methylene blue. The new material is expected to have wide applications in the field of water treatment.

Keywords: Methylene blue, zero point pH, quantity adsorbed (mg/g)

SOMMAIRE

Résumé

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : Partie théorique

I. Généralités sur l'adsorption.....	3
I.1. Définition de l'adsorption.....	3
I.1.2. Type d'adsorption	4
I.1.2.1. Physisorption.....	4
I.1.2.2. Chimisorption	5
I.1.3. Les facteurs influençant sur l'adsorption.....	6
I.1.4. Isothermes d'adsorption	7
I.1.4.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	7
I.1.4.2. Modèle d'isotherme d'adsorption.....	8
I.2. Généralités sur le Charbon actif.....	11
I.2.1. Définition et origine de CA.....	11
I.2.2. Charbon actif en grain	12
I.2.3. Production de charbon actif.....	12
I.2.4. Les caractéristiques de CA.....	14
I.2.4.1. La forme	14
I.2.4.2. La porosité.....	14
I.2.4.3. La surface spécifique.....	14
I.2.4.4. Le volume poreux.....	14
I.3. Les Nanoparticules	15
I.3.1. Les utilisations des nanoparticules	15
I.3.3. Champs d'applications des nanotechnologies.....	17
I.3.4. Différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules	18
I.3.5. Les nano-adsorbants.....	19
I.3.6. Charbon actif nanoparticules d'oxydes métalliques.....	19

I.3.9. Nanoparticules de KMnO_4	21
I.3.10. Caractéristiques de FeCl_3 et KMnO_4	21
I.3.11. Structure cristalline de FeCl_3 et KMnO_4	22

Chapitre II: Partie expérimental

II.1. Protocole de modification	24
II.1.1. Oxydation de la surface du charbon actif	24
II.1.2. Modification charbon actif (Fe-Mn-CA).....	24
II.2. Caractérisation de charbon actif	25
II.2.1. L'indice d'iode	25
II.2.1.1. Méthode opératoire	25
II.2.1.2. Résultat d'analyse pour l'indice diode.....	26
II.2.2. Principe de la spectrophotométrie UV /Visible	27
II.2.3. La courbe d'étalonnage	27
II.2.4. L'indice de bleu méthylène	28
II.2.4.1. Détermination de l'indice de bleu méthylène	29
II.2.4.2. Résultat d'analyse pour l'indice bleu méthylène	29
II.2.5. Méthode de Boehm.....	30
II.2.5.1 Méthode opératoire	31
II.2.5.2. Résultat d'analyse pour Boehm	31
II.3.5. Analyse FTIR :	31
II.2.6. Le pH de point de charge nulle.....	33
II.2.5.1. Résultat d'analyse pour caractérisation chimique du charbon actif.....	34
II.2.6. La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène pour les tests d'adsorption	36
II.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	37
Conclusion générale.....	47
Référence	48

Liste des abréviations

CA :	Charbon actif commercial non modifié
Cam :	Charbon actif commercial modifié
ABS:	Absorbance
BM :	Bleu méthylène
pH_{pzc}:	pH de point de charge nulle
Q_{max}:	quantité maximale adsorbée en (mg/g)
q_e:	quantité adsorbée (mg/g)
C_{eq}:	est la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mol (ou g/L))
m_{CA} :	Masse d'adsorbant. (g)
C₀:	concentration initiale de l'espèce mol ou(g/l)
x/m:	concentration dans la phase solide ((mg/g ou mmol/g).
pH_i:	pH initiale de la solution.
pH_f:	pH finale de la solution.

Liste des tableaux

Tableau I- 1: Les différences entre la physiosorption et chimisorption	6
Tableau II- 1: les valeurs de l'indice diode pour les deux charbons actifs	26
Tableau II- 2: la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	28
Tableau II- 3: valeur de l'indice bleu méthylène pour les deux charbons actifs.....	29
Tableau II- 4: Résultat d'analyse pour Boehm	31
Tableau II- 5: les valeurs de pHi et pHf des deux charbons actifs.....	34
Tableau II- 6: la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à $\lambda_{\max} = 665\text{nm}$	36
Tableau II- 7: conditions opératoires de l'étude isothermes d'adsorption.....	37
Tableau II- 8: Modélisation des isothermes d'adsorption pour CA_v	37
Tableau II- 9: Modélisation des isothermes d'adsorption pour Fe-Mn-CA.....	38
Tableau II- 10: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CA.	39
Tableau II- 11: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour Fe-Mn-CA.	39
Tableau II- 12: Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs	40
Tableau II- 13: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CA_v	41
Tableau II- 14: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour Fe-Mn-CA.	42
Tableau II- 15: Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du bleu méthylène par les charbons actifs.....	43
Tableau II- 16: Modélisation de l'isotherme de Temkin pour CA.....	44
Tableau II- 17: Modélisation de l'isotherme de Temkin pour Fe-Mn-CA	45
Tableau II- 18: Equations et constantes de temkin pour l'adsorption du bleu méthylène par les charbons actifs	45

Liste des figures

Figure I- 1: Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif en grain.	4
Figure I- 2: Les isothermes d'adsorption en phase liquide	8
Figure I- 3: Les domaines d'utilisation de nanoparticule.	15
Figure I- 4: Les différents types de nanoparticule.	17
Figure I- 5: Principaux procédés d'élaboration avec l'approche « Bottom-up ».	19
Figure II- 1: charbon actif commerciale	24
Figure II- 2: Résultat d'analyse de l'indice d'iode.	26
Figure II- 3: courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.	28
Figure II- 4: Résultat de l'indice du bleu de méthylène pour les deux charbons actifs.....	30
Figure II- 5: Spectre IRTF des deux charbons actifs étudiés.	32
Figure II- 6: représentation du pH _{pcz} des deux charbons actifs.	35
Figure II- 7: courbe d'étalonnage de bleu du méthylène.....	36
Figure II- 8: Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs (CA et Fe-Mn-CA).	38
Figure II- 9: Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du bleu de méthylène sur CA.	39
Figure II- 10: Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Fe-Mn-CA.	40
Figure II- 11 : Isothermes de Freundlich linéarisées pour l'adsorption du bleu de méthylène sur CA(vierge).	42
Figure II- 12: Isothermes de Freundlich linéarisées pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Fe-Mn-CA.....	43
Figure II- 13: Modélisation de l'isotherme de temkin pour charbon actif vierge.	44
Figure II- 14: Modélisation de l'isotherme de temkin pour Fe-Mn-CA.....	45

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution [1].

Le processus de protection de l'environnement a attiré une attention particulière lors de la recherche de matériaux adsorbés (comme le charbon actif). Le charbon actif est le produit final obtenu par le processus d'activation physique ou chimique, et tout matériau contenant du carbone à pourcentage élevé dans ce processus [2].

La technologie d'adsorption est le moyen le plus favorable d'éliminer les colorants. Il est devenu une méthode d'analyse, et son utilisation est très efficace et simple [3].

Le principe du traitement d'adsorption est de capturer la couleur à travers un matériau solide appelé adsorbant. Dans la littérature, il existe plusieurs matériaux solides (argile, zéolites, alumine activée, boue, biomasse, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) peuvent être utilisés pour le processus de fonction de la fonction d'eau.

Le charbon actif est utilisé comme matériaux poreux et utilise généralement des siècles dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Le charbon actif avec un agent d'adsorption élevé à des privilèges dans la purification de l'air et l'élimination des eaux usées Domestique et industrielle, purification et décoloration des produits alimentaires agricoles. Dans différentes technologies existantes (adsorption, oxydation avancée, filtration membranaire, etc.) pour éliminer les matériaux inutiles, en raison de l'efficacité observée, la simplicité de la mise en œuvre [4].

Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour la synthèse de charbon actif granulé commercial et d'évaluer leur capacité d'adsorption. Le nano-composite est obtenu par la combinaison des nanoparticules de chlorure de fer (ferrique) et permanganate de potassium avec le charbon actif et en utilisant plusieurs protocoles.

INTRODUCTION GENERALE

Ce manuscrit est composé de deux parties ; la première étant la partie théorique dans laquelle nous avons présenté certaines généralités sur l'adsorption ; les charbons actifs ; la nanotechnologie et nano-adsorbants.

La deuxième partie est consacrée à la partie expérimentale dont nous avons présenté les matériels, les produits et les méthodes utilisés ainsi que le mode opératoire suivi lors de la synthèse et l'application de l'adsorbant.

Dans la dernière partie, nous avons présentés et discutés les résultats de notre étude.

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Ce chapitre présente quelques généralités sur l'adsorption, généralités sur le charbon actif et un aperçu général sur les métaux lourds ainsi que nanotechnologie.

I.Généralités sur l'adsorption

L'adsorption sur un solide se réfère à la fixation des molécules d'une phase fluide à la surface du solide [5].

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption, une adsorption physique due à des forces d'attraction physique faible de type Vander Waals, où les molécules restent entièrement sur la surface de l'adsorbant [6]. L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 kcal/mole [7]. L'adsorption chimique est due à une liaison chimique forte de type covalente entre atomes superficiels du solide et molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies supérieures à celles de la physisorption, entre 20 et 100 kcal/mole [8].

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de plusieurs facteurs, tels que le pH, la porosité, la température, la pression ou la concentration, ainsi que la nature de l'adsorbant (composition, structure, porosité, granulométrie) et de l'adsorbât. [5]. L'étude de nombreux résultats publiés a permis à Brunauer, Eming et Teller (1940) de classifier les courbes d'adsorption, appelées "isothermes", en cinq types différents. Ces isothermes représentent le volume de liquide adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration à une température constante.

I.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui peut être de nature physique ou chimique. Il se produit à l'interface entre l'adsorbant (matériau solide) et l'adsorbat (substance présente dans un fluide liquide ou gazeux), où les molécules de l'adsorbat se fixent à la surface solide. Ce phénomène se produit rapidement et atteint un équilibre entre les espèces adsorbées et celles restant en solution. Cet équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface de l'adsorbant. L'adsorption peut s'appliquer à toutes les substances dissoutes, qu'elles soient ionisées ou non, et

à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface de l'adsorbant se fait généralement par diffusion moléculaire à travers les pores du matériau [9].

L'adsorption repose sur trois étapes de diffusion :

- 1) La diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
- 2) Le transfert de la solution vers les sites actifs à l'intérieur des particules (diffusion interne).
- 3) La fixation de l'adsorbât sur des sites spécifiques, appelés sites actifs.

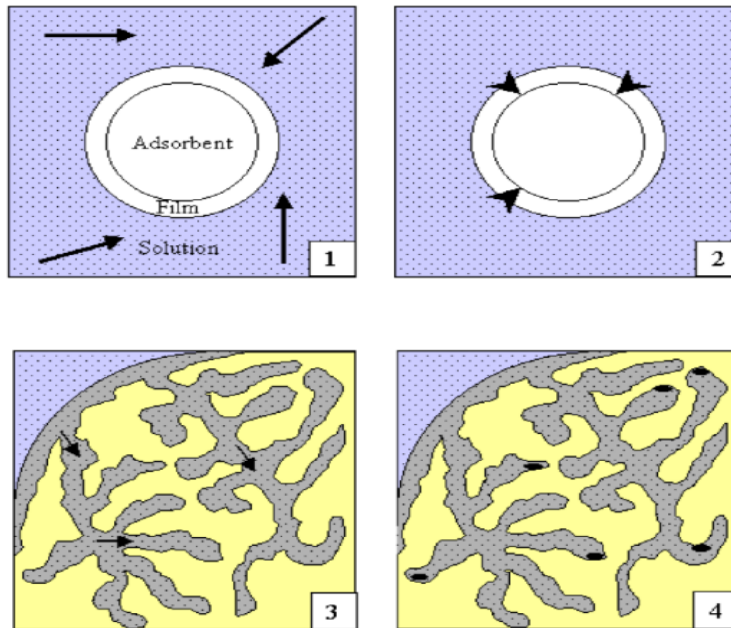


Figure I- 1: Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif en grain.

I.1.2. Type d'adsorption

La nature des liens entre l'adsorbant et la substance adsorbée, et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption [10] :

I.1.2.1. Physisorption

L'adsorption physique implique une attraction de type Van der Waals entre les molécules adsorbées et la surface du solide, sans transfert d'électrons. Elle peut être multicouche, ce qui signifie que plusieurs couches de molécules peuvent se former sur la surface de l'adsorbant.

L'adsorption physique est généralement réversible, car les énergies impliquées sont faibles, de l'ordre de quelques kilocalories par mole. La force dominante dans ce type d'adsorption est une attraction de type Van der Waals.

I.1.2.2. Chimi-sorption

Dans le cas de la chimisorption, l'adsorption est responsable de l'interaction (surfaces moléculairement actives) similaires aux liaisons covalentes ou à l'électrovalence. Comme les réactions chimiques, il suit les lois habituelles de la thermodynamique et de la cinétique, et se caractérise par une chaleur d'adsorption élevée (10-200 kcal) [11].

L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique. De plus, les molécules ne seront pas adsorbées qualitativement et quantitativement de la même façon en cas d'un mélange.

Généralement, l'adsorption réalisée à basse température et réversible, ce pendant certaine adsorption lorsqu'elles sont réalisées à haute température comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur les métaux peuvent ne pas restituer le composé d'origine, de telles adsorptions sont dites irréversibles [12].

Il existe deux types d'adsorption chimique :

- **Adsorption dissociative** : Les molécules dont les atomes sont parfaitement saturés, d'adsorption de façon dissociative, c'est-à-dire avec rupture de la molécule pour former des liaisons avec la surface métallique, cas de l'hydrogène (H_2) adsorbé sur le platine réduit [12].

- **Adsorption associative** : Les molécules insaturées ont la possibilité de s'adsorber sur le métal par ouverture de la liaison et formation de deux nouvelles liaisons covalentes avec la surface métallique, cas de l'éthylène adsorbé sur le nickel [12].

Tableau I- 1: Les différences entre la physiosorption et chimisorption [13].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouche

I.1.3. Les facteurs influençant sur l'adsorption

➤ **Le pH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption.

➤ **Le temps de contact**

Il est important de tenir compte du temps nécessaire pour que l'équilibre adsorbant/solution soit atteint.

➤ **La température**

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

➤ **La concentration**

L'adsorption de substances ou ions accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement.

➤ **La surface spécifique**

Pour un matériau donné, la propriété « d'adsorbant » est fortement liée à sa surface spécifique. Seuls ceux qui sont dotés d'une grande surface spécifique peuvent être utilisés comme adsorbants.

➤ **La taille des particules**

La diminution de la taille des particules d'un adsorbant induit une augmentation de la surface de contact avec les molécules de l'adsorbat, ceci entraîne une meilleure capacité d'adsorption, tel est le cas des nanoparticules. L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger : surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité.

I.1.4. Isothermes d'adsorption

Le processus d'adsorption peut être décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Cette isotherme est une courbe représentant la relation entre la masse de soluté q_e ou x/m adsorbée par l'adsorbant de masse unitaire et la concentration de soluté dans la solution C_e [14].

Cette courbe est obtenue à partir des résultats d'essais en laboratoire effectués à température constante. À cet effet, une quantité connue d'adsorbant est introduite dans l'eau à traiter, et après un temps de contact donné, la concentration résiduelle du soluté en solution peut être mesurée [14].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m}$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L).

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

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

x : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg);

$$X = (C_0 - C_e) \times V$$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

I.1.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbat se comportent différemment. Expérimentalement, il existe quatre classes principales nommées : S (Sigmoid), L (Langmuir), H (High Affinity) et C (Constant Partition). La figure (3) le montre les différents types des isothermes d'adsorption [15].

- Les isothermes de types « S » s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type « L » (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- Les isothermes de type « H » (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- Les isothermes de type « C » s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

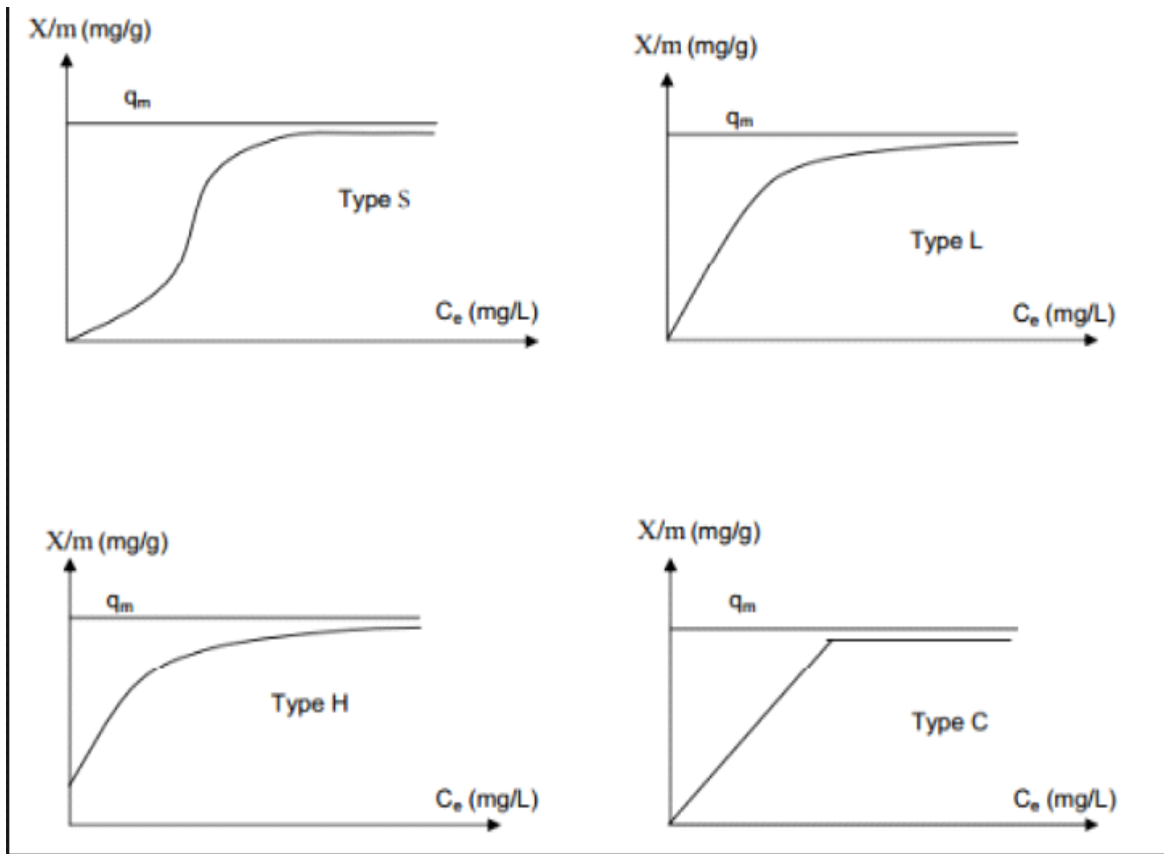


Figure I- 2: Les isothermes d'adsorption en phase liquide [16].

I.1.4.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

Un nombre considérable d'auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques. Écrire la relation entre la masse de l'adsorbat et la concentration fixée à l'équilibre C est arrivé. Il s'agit d'une relation non cinétique appelée isotherme. En pratique, nous Il a été observé que l'adsorbant en vrac était incapable d'immobiliser une quantité infinie d'espèces, il est devenu saturé. Ce

phénomène de saturation ne peut être expliqué par toutes les formules, et nous ne présenterons que les plus couramment utilisées [17].

I.1.4.2.1 Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [18] est donnée par la relation :

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

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

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

K_L : constante de Langmuir, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg) [18].

La forme linéarisée:

$$\frac{C_{eq}}{Q_e} = \frac{1}{b} C_{eq} + \frac{1}{K_L \times b}$$

b : reliée à la capacité d'adsorption.

K_L : constante spécifique à l'adsorbant.

I.1.4.2.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le modèle empirique le plus couramment utilisé. Il est applicable dans de nombreuses situations, notamment lorsque des liquides sont adsorbés sur des surfaces solides. Dans le cas du gaz adsorbé, l'expression mathématique du modèle de Freundlich est :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Avec la forme linéaire comme suite :

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \times \log C_e + \log K_F$$

Avec :

$1/n$: intensité d'adsorption.

K_F : constante de Freundlich.

Q_e: la masse de produit adsorbé par unité de masse adsorbante (mg/g).

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté [19].

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît.

I.2. Généralités sur le Charbon actif

I.2.1. Définition et origine de CA

Le charbon actif est un matériau poreux qui possède une surface interne élevée, ce qui lui confère une grande capacité d'adsorption. Il est largement utilisé dans divers domaines, tels que le traitement de l'eau, la purification de l'air, la décoloration, la détoxification et la purification de produits chimiques. Le charbon actif est capable d'éliminer diverses substances indésirables de l'eau et des gaz, y compris les contaminants organiques, les composés toxiques, les métaux lourds, les odeurs et les goûts.

Le processus de fabrication du charbon actif comprend généralement deux étapes principales: la pyrolyse et l'activation. Lors de la pyrolyse, le matériau carboné est chauffé en l'absence d'oxygène pour éliminer les impuretés et convertir le carbone en charbon. Ensuite, le charbon est soumis à un traitement thermique appelé activation pour créer une structure poreuse.

Il existe deux principaux procédés d'activation : l'activation chimique et l'activation par les gaz. Dans l'activation chimique, les matières carbonées sont imprégnées de produits chimiques, puis calcinées et lessivées pour éliminer l'agent chimique d'activation. Les agents chimiques couramment utilisés sont le chlorure de zinc et l'acide phosphorique. Dans l'activation par les gaz, les matériaux carbonés sont carbonisés puis oxydés à haute température avec un gaz faiblement oxydant, généralement un mélange de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone [20].

Les charbons actifs ont une masse volumique relativement faible, allant de 1 à 0,6 g/cm³, correspondant à un volume poreux de 0,5 à 1,1 cm³/g et à une porosité de 50 à 70 %. Leur masse volumique apparente correspond à un remplissage en vrac de 0,2 à 0,6 g/cm³, et le diamètre moyen des pores est d'environ 29 Å [21].

Le charbon actif est disponible commercialement sous forme de poudre (0,045 mm) ou de grains (0,5 - 4 mm). La poudre est généralement mélangée avec le produit à purifier et peut être récupérée par filtration ou décantation.

I.2.2. Charbon actif en grain

Le charbon actif commercial en grain est largement disponible sur le marché pour diverses applications. Il est généralement fabriqué à partir de matières premières de haute qualité, telles que le bois, le charbon de coques de noix de coco ou d'autres matériaux contenant du carbone organique.

Le charbon actif en grain commercial est préparé et activé selon des procédés spécifiques pour obtenir une structure poreuse et une surface interne élevée, ce qui lui confère une grande capacité d'adsorption.

Il est utilisé dans de nombreux domaines, tels que le traitement de l'eau potable, la purification de l'air, la filtration industrielle, le traitement des effluents, l'élimination des impuretés et des contaminants organiques, la désodorisation, et bien d'autres applications de purification et de dépollution.

La taille des grains peut varier en fonction de l'application spécifique. Les charbons actifs commerciaux en grain sont disponibles dans différentes granulométries, généralement dans la plage de 0,5 à 4 mm de diamètre.

I.2.3. Production de charbon actif

Le processus de production de CA comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique.

I.2.3.1. La carbonisation

La carbonisation est un processus de décomposition thermique des matières carbonées, où les espèces autres que le carbone sont éliminées. Ce processus est généralement effectué à des températures inférieures à 700°C en présence d'un courant continu de gaz inerte, sans oxygène.

Pendant la carbonisation, la teneur en carbone du matériau précurseur augmente et l'oxygène et l'hydrogène sont éliminés sous l'effet de la chaleur. Ce processus permet également l'évolution de la structure du matériau précurseur vers un état de graphite cristallin, avec une augmentation de l'ordre et de la structure.

Les atomes de carbone restants forment des grappes qui s'organisent en une structure aromatique en forme de feuille, avec des arrangements irréguliers. Cela crée des vides entre les grappes de carbone, ce qui est à l'origine de la porosité du matériau carbonisé.

La porosité est une caractéristique clé du matériau carbonisé, car elle offre une grande surface interne pour l'adsorption des molécules. La taille et la distribution des pores dépendent des conditions de traitement du matériau précurseur. Un matériau carbonisé plus structuré et proche du graphite aura une porosité différente par rapport à un matériau moins structuré.

La carbonisation est une étape importante dans la préparation du charbon actif, car elle crée une structure poreuse qui confère au matériau ses propriétés d'adsorption élevées.

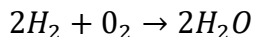
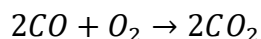
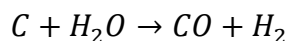
I.2.3.2. L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation. Elle peut être réalisée par deux types :

➤ L'activation physique

La matière première est carbonisée pendant 6 à 8 heures à une température d'environ 600° [22].

L'activation physique comprend l'exposition à des températures élevées (750-1000°C) durant 24 à 72 heures à l'état gazeux avec un oxydant faible. Principalement du gaz, l'air, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont utilisés seuls. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions [23] :



La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est moins dense, elle crée ainsi des tunnels, développant la microporosité. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisât reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine.

➤ **L'activation chimique**

Carbonisation et activation simultanées entre 400 et 600°C présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfures, potassium, chlorure de zinc (interdit à l'usage alimentaire), sels de cuivre, la potasse... ces produits chimiques favorisent la déshydratation. La matière première est imprégnée de ces réactifs, sont transformés en une pâte et le mélange est chauffé. Restructuration des micropores et des mésopores peuvent être formés en agrandissant le diamètre pores. La taille des pores du charbon actif final dépend du degré d'imprégnation : Plus il est élevé, plus l'ouverture est grande. Généralement, le charbon actif, l'activation chimique résultante a une structure poreuse ouverte (pore conduit à la surface des particules), idéal pour l'adsorption de macromolécules.

I.2.4. Les caractéristiques de CA

I.2.4.1. La forme

Les CA existent sous plusieurs formes : en grain, en poudre ou en bâtonnets 55% de la production totale des charbons actifs commerciaux est sous forme pulvérulente, 35% sous forme granulaire et 10% sous forme de bâtonnets.

I.2.4.2. La porosité

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité, selon la définition de l'IUPAC, la porosité est classifiée de la manière suivante :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- Méso-pores : largeur entre 2nm et 50 nm.
- Macro-pores: largeur supérieure à 50 nm.

I.2.4.3. La surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, généralement exprimée en m^2/g , représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 2500 m^2/g . Ce sont essentiellement les micropores et mésopores qui créent de la surface. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante.

I.2.4.4. Le volume poreux

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

à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en centimètres cube par gramme d'adsorption.

I.3. Les Nanoparticules

Les nanoparticules (NP) sont des structures composées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Du fait de leur taille (1 à 100 nanomètres), les propriétés physiques et chimiques de ces nano-objets sont différents de celles des matériaux classiques. Leur champ de développement est extrêmement vaste et inclut la recherche médicale. On peut alors différencier plusieurs types de nanoparticules.

I.3.1. Les utilisations des nanoparticules

La taille nanométrique, le ratio surface/volume élevé des NPs, la complexité chimique, la nature et l'expansion des faces minéralogiques leur confèrent des propriétés magnétiques, de résistance mécanique, de réactivité chimique, de conductivité thermique qui [22, 23, 24] permettent de nombreuses applications dans des domaines très variés. Les domaines du textile, des cosmétiques, de l'alimentation, de l'imagerie médicale, de la vectorisation de médicament, de l'environnement.



Figure I- 3: Les domaines d'utilisation de nanoparticule.

I.3.2. Types des nanoparticules

I.3.2.1. Les nanoshells

Ce sont les nouvelles formes modifiées de thérapie ciblée, ayant un noyau de silice et une couche externe métallique. Les propriétés des nanoshells peuvent être modifiées simplement en réglant le rapport noyau/coque [24] Ces formes occupent une variété d'applications dans divers domaines tels que la stabilité chimique des colloïdes, l'amélioration des propriétés de luminescence, bio capteurs, administration de médicaments, etc [24].

I.3.2.2. Quantum Dots (QDs)

Les QD sont des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux (jusqu'à 2-10 nm) composés d'atomes des groupes II-VI ou III-V du tableau périodique, avec des propriétés optiques et fluorescentes uniques Les plus couramment utilisées sont le sélénure de cadmium (CdSe), le tellure de cadmium (CdTe) et l'arséniure d'indium (InAs). Lorsqu'ils interagissent avec des photons, ils sont excités et émettent de l'énergie dans la région ultraviolet-visible ou proche infrarouge (IR) et peuvent être détectés. En raison de leur petite taille, ils peuvent être utilisés pour marquer des biomacromolécules telles que des nucléosides et des protéines La cytotoxicité induite par les points quantiques est dosé-dépendante et étroitement liée au type de matériau et/ou à la composition de la surface cellulaire. Pour minimiser la cytotoxicité, les QD ont été encapsulés avec du ZnS et de l'albumine de sérum bovin (BSA) pour fournir une protection de surface aux QD [25].

I.3.2.3. Dendrimères

Les dendrimères ont une structure macromoléculaire hyper-ramifiées, monodispersées, tridimensionnelles, ressemblant à l'architecture d'un arbre. Les dendrimères sont l'un des plus récents systèmes de transport utilisés pour l'administration de médicaments. Généralement, un dendrimère se compose de trois parties principales : un noyau central multifonctionnel, des unités ramifiées et des groupes de surface. La taille particulière des dendrimères, allant de 1 à 100 nm. Les dendrimères agissent comme agents solubilisant pour héberger des médicaments hydrophiles et hydrophobes [25].

I.3.2.4. Nanoparticules lipidiques (NL)

Les nanoparticules lipidiques (NL) ont des propriétés différentes : elles sont biodégradables et biocompatibles, car les substances sont généralement considérées comme (GRAS) utilisé dans

leur préparation. Ils sont très stables biologiquement, en milieu de métabolisme enzymatique excessif et physiquement, lors du stockage. Leurs propriétés physico-chimiques peuvent être ajustées en fonction des besoins souhaités.

Les NL sont fabriqués en technologie sans solvant et peuvent être stérilisés par autoclavage, ce qui rend leur passage à l'échelle intéressant. Ils sont généralement classés en niosomes, liposomes et solides de nanoparticules lipidiques (NLS), supports lipidiques nanostructurés (NCL) en fonction de leurs techniques de préparation et de leurs propriétés physicochimiques [26].

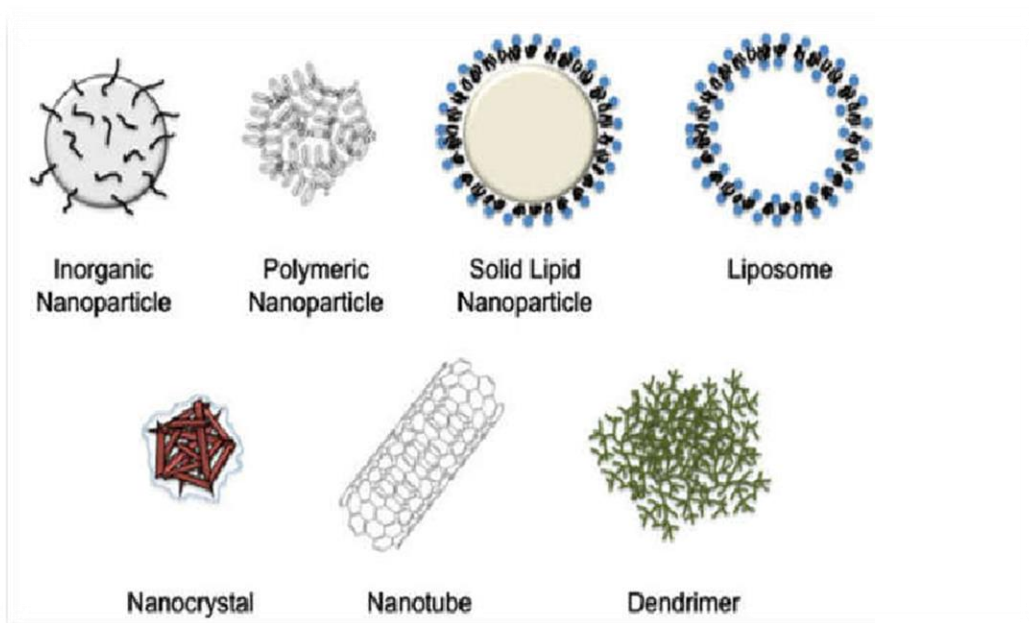


Figure I- 4:Les différents types de nanoparticule.

I .3.3. Champs d'applications des nanotechnologies

La nanotechnologie ou les applications des nanosciences ont pénétré tous les domaines, en ayant un impact positif important sur les champs suivants :

- Nanoélectronique.
- Nanobiotechnologie : avec deux types d'applications thérapeutique et diagnostique.
- Nanoénergies
- Applications dans l'industrie alimentaire : Les principaux domaines d'application des techniques nanotechnologiques dans les aliments sont le changement des caractéristiques des aliments, emballages alimentaires, protection et transformation des aliments.
- Applications dans l'industrie agricole.

- Applications dans l'industrie pétrolière et gazière.
- Nanomédecine : les principaux domaines sont le développement des médicaments (Cardiopathie, Diabète, Maladie du rein, traitement des plaies, traitement antibactérien), diagnostic techniques, réparation cellulaire.

Dans la littérature, il existe de nombreuses techniques de développement nanoparticules de chlorure ferrique et de permanganate de potassium. Plusieurs paramètres doivent être maîtrisés, découvrez la taille, la structure cristalline et la forme pour obtenir des nanoparticules conformes.

I.3.4. Différentes méthodes d'élaboration des nanoparticules

Aujourd'hui, les nanoparticules sont obtenues à l'aide de deux approches principales :

- La première approche est la « Top-Down " ou " voie descendante " de la production microélectronique. Elle transforme les matériaux en vrac en petites particules de taille nanométrique. Nanoparticules, miniaturisation par broyage de métaux ou d'oxydes métalliques. Par exemple, la mécano synthèse [27] et la lithographie.
- La deuxième approche est "Bottom-up " ou "voie ascendante ", issue du laboratoire et des nanosciences. Il utilise le processus technique physico-chimique à l'échelle atomique ou moléculaire pour obtenir des nanostructures simple ou élaborées en grande quantité. Ces nanomatériaux sont construits atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. Assemblage et positionnement des atomes, les molécules ou particules permettent la fabrication de matériaux fonctionnels dont structure entièrement maîtrisée. En voie ascendante, les procédés d'élaboration de nanoparticules d'oxyde métallique dopé et/ou allié sont basés sur des voies de transformation physique ou chimique (Figure 1.5).

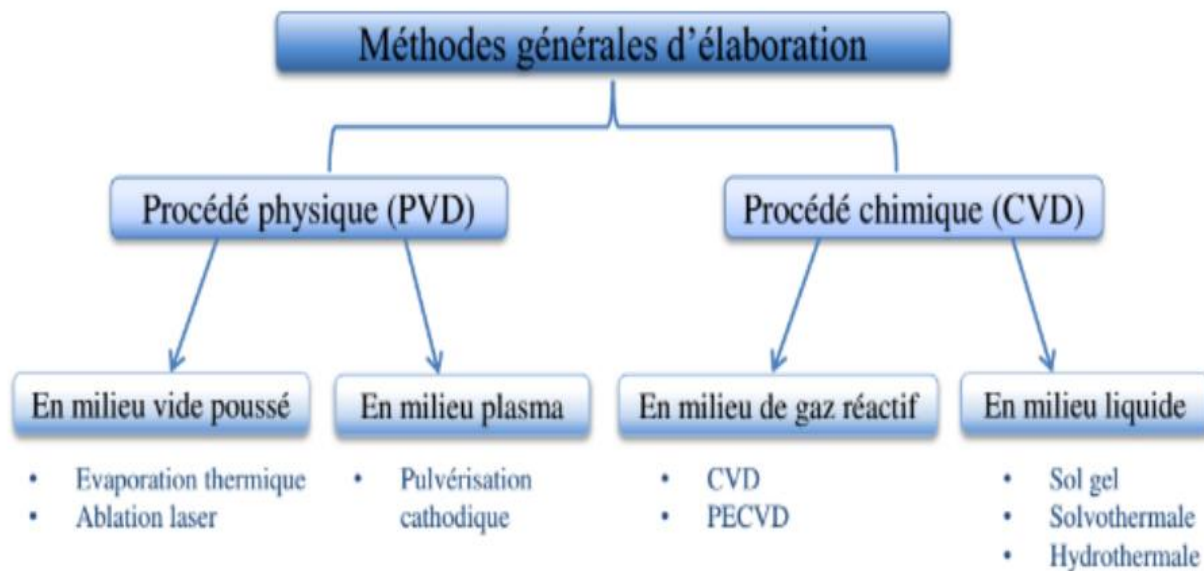


Figure I- 5: Principaux procédés d'élaboration avec l'approche « Bottom-up ».

I.3.5. Les nano-adsorbants

Les nano-adsorbants sont les unités fonctionnelles de la nanoscience pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques.

Le nano-adsorbant contient une grande capacité d'élimination des contaminants par adsorption [28]. Les nano-adsorbants ont fait leurs preuves un énorme potentiel pour la dépollution des polluants airs et eaux usées [29]. Le nano-adsorbant offre un champ d'excellents matériaux de sorption pour les applications environnementales.

I.3.6. Charbon actif nanoparticules d'oxydes métalliques

Le charbon actif nanoparticules d'oxydes métalliques est un type de nano adsorbant qui combine les propriétés d'adsorption du charbon actif avec les propriétés catalytiques des nanoparticules d'oxydes métalliques. Le charbon actif est un matériau poreux avec une grande surface spécifique, ce qui lui confère une capacité élevée d'adsorption des substances organiques et inorganiques présentes dans l'eau, l'air ou d'autres milieux.

L'ajout de nanoparticules d'oxydes métalliques, tels que l'oxyde de fer (Fe_2O_3), l'oxyde de titane (TiO_2) ou l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), permet d'améliorer les performances d'adsorption du charbon actif. Les nanoparticules d'oxydes métalliques peuvent agir comme catalyseurs pour les réactions d'oxydation ou de réduction, ce qui peut être bénéfique pour l'élimination de certaines substances toxiques ou polluantes.

Cette combinaison de charbon actif et de nanoparticules d'oxydes métalliques offre donc des avantages synergiques, permettant une adsorption efficace et une dégradation catalytique des contaminants. Ces matériaux sont utilisés dans divers domaines tels que le traitement de l'eau potable, la dépollution de l'air, la purification des gaz industriels, ou encore la filtration des produits chimiques dans les procédés industriels.

Il convient de noter que l'utilisation de nano adsorbants, y compris les nanoparticules d'oxydes métalliques, soulève également des questions de sécurité et d'impact environnemental, en raison de leur taille réduite et de leur potentiel de libération dans l'environnement. Il est donc important de prendre en compte ces aspects lors de l'utilisation de ces matériaux et de suivre les réglementations et bonnes pratiques en vigueur.

I.3.8. Nanoparticules de FeCl₃

Les nanoparticules de FeCl₃ (chlorure de fer(III)) sont de petites particules à l'échelle nanométrique composées d'ions fer(III) (Fe³⁺) et d'ions chlorure (Cl⁻). Elles sont généralement synthétisées par des méthodes chimiques telles que la précipitation ou la réduction chimique.

Les nanoparticules de FeCl₃ présentent diverses propriétés et applications potentielles, notamment :

- **Catalyse** : Les nanoparticules de FeCl₃ peuvent agir comme catalyseurs dans diverses réactions chimiques, telles que les réactions d'oxydation, de réduction et de couplage. Leur petite taille et leur grande surface spécifique favorisent une activité catalytique élevée.
- **Traitement de l'eau** : Les nanoparticules de FeCl₃ peuvent être utilisées dans le traitement de l'eau pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques. Elles peuvent réagir avec ces polluants et les transformer en produits moins nocifs.
- **Applications biomédicales** : Les nanoparticules de FeCl₃ présentent un intérêt croissant dans le domaine biomédical. Elles peuvent être utilisées pour l'imagerie médicale, la délivrance ciblée de médicaments et le diagnostic des maladies. Leur petite taille et leur capacité à interagir avec les biomolécules en font des outils prometteurs.
- **Stockage de l'énergie** : Les nanoparticules de FeCl₃ peuvent être explorées dans les domaines du stockage de l'énergie, tels que les batteries et les supercondensateurs. Leur utilisation peut améliorer les performances de ces dispositifs en permettant des réactions électrochimiques efficaces.

I.3.9. Nanoparticules de KMnO_4

Les nanoparticules de KMnO_4 (permanganate de potassium) sont des particules à l'échelle nanométrique composées d'ions potassium (K^+) et d'ions permanganate (MnO_4^-). Ces nanoparticules peuvent être synthétisées par différentes méthodes, telles que la précipitation chimique, la réduction chimique ou la méthode des microémulsions.

Les nanoparticules de KMnO_4 présentent des propriétés uniques en raison de leur petite taille et de leur grande surface spécifique. Elles ont suscité un intérêt croissant dans de nombreux domaines de recherche et d'application, notamment :

- **Catalyse** : Les nanoparticules de KMnO_4 peuvent être utilisées comme catalyseurs dans diverses réactions chimiques, telles que les réactions d'oxydation, d'amination et de couplage. Leur petite taille et leur grande surface spécifique favorisent une activité catalytique élevée.
- **Traitement de l'eau** : Les nanoparticules de KMnO_4 peuvent être utilisées dans le traitement de l'eau pour éliminer les contaminants organiques, les colorants et les polluants de surface. Elles ont une forte capacité d'oxydation et peuvent décomposer les composés indésirables en produits moins toxiques.
- **Applications biomédicales** : Les nanoparticules de KMnO_4 ont été explorées pour des applications biomédicales telles que l'imagerie médicale, le ciblage de médicaments et la thérapie photodynamique. Elles peuvent être utilisées pour le diagnostic des maladies et la délivrance ciblée de médicaments en raison de leur activité oxydante.
- **Stockage de l'énergie** : Les nanoparticules de KMnO_4 peuvent être utilisées dans les dispositifs de stockage de l'énergie, tels que les batteries et les supercondensateurs. Elles peuvent participer aux réactions d'électrode et améliorer les performances des dispositifs de stockage d'énergie.

I.3.10. Caractéristiques de FeCl_3 et KMnO_4

Voici les principales caractéristiques du FeCl_3 (chlorure de fer(III)) et du KMnO_4 (permanganate de potassium) :

- FeCl_3 :
 - Formule chimique : FeCl_3
 - Masse molaire : 162,2 g/mol
 - Apparence : solide cristallin de couleur brun foncé à noir
 - Solubilité : soluble dans l'eau et dans certains solvants organiques

- Propriétés chimiques : le FeCl_3 est un solide hygroscopique et corrosif. Il est utilisé comme réactif dans de nombreuses réactions chimiques, en particulier dans la catalyse et l'oxydation.
- Utilisations : le FeCl_3 est utilisé dans divers domaines, notamment comme coagulant pour le traitement de l'eau, comme catalyseur pour certaines réactions chimiques, comme agent de gravure pour la fabrication de circuits imprimés, et comme réactif dans la synthèse chimique.

➤ KMnO_4 :

- Formule chimique : KMnO_4
- Masse molaire : 158,03 g/mol
- Apparence : solide cristallin violet foncé
- Solubilité : soluble dans l'eau et dans certains solvants organiques
- Propriétés chimiques : le KMnO_4 est un puissant oxydant. Il peut réagir violemment avec certains composés organiques et inflammables. Il est couramment utilisé comme agent oxydant et désinfectant.
- Utilisations : le KMnO_4 est utilisé dans divers domaines, notamment pour l'oxydation de substances organiques, le traitement de l'eau pour éliminer les impuretés, la désinfection de l'eau potable, la fabrication de colorants et de produits chimiques, et comme agent de titrage en chimie analytique.

I.3.11. Structure cristalline de FeCl_3 et KMnO_4

La structure cristalline du FeCl_3 (chlorure de fer (III)) et du KMnO_4 (permanganate de potassium) est la suivante:

- Le FeCl_3 cristallise dans un réseau cristallin monoclinique. Dans cette structure, chaque ion fer(III) (Fe^{3+}) est entouré de six ions chlorure (Cl^-) de manière octaédrique, formant ainsi des complexes $[\text{FeCl}_6]^{3-}$. Ces complexes sont arrangés de manière régulière dans le réseau cristallin. Les liaisons ioniques entre les ions fer(III) et les ions chlorure maintiennent la structure solide du FeCl_3 .
- Le KMnO_4 cristallise dans un réseau cristallin orthorhombique. Dans cette structure, les ions potassium (K^+) sont entourés de huit ions oxygène (O^{2-}) formant un arrangement octaédrique. Chaque ion manganèse (VII) (MnO_4^-) est lié à quatre ions oxygène de manière

tétraédrique. Les liaisons ioniques entre les ions potassium, manganèse (VII) et oxygène maintiennent la structure solide du KMnO_4 .

II.1. Protocole de modification

II.1.1. Oxydation de la surface du charbon actif

Après le lavage du charbon actif granulé, ce dernier a été oxydé avec de l'acide nitrique (HNO_3) de concentration de 1 M. l'acide nitrique se greffe à la surface du charbon actif par leur oxygène en deux manières :

1) soit par des interactions entre l'agent oxydant et les atomes de carbones qui possèdent des valences libres situées dans la surface du charbon actif.

2) soit par des réactions chimique entre l'agent oxydant et les groupements de existants déjà la surface du charbon actif [30]. Dans tous les cas, l'acide nitrique augmente l'acidité de la surface par création de nouveaux groupements acides. Ensuite, effectuez un lavage supplémentaire à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur comprise entre 5 et 6. Enfin, le matériau préparé est séché à l'étuve à 65°C pendant 24 heures.



Figure II- 1: charbon actif commerciale

II.1.2. Modification charbon actif (Fe-Mn-CA)

Pour la préparation de nanoparticules Fe-Mn-CA, dans un erlenmeyer, nous avons mélangés 15 g de charbon actif granulé avec 150 mL de KMnO_4^- de concentration 0,075mol/L. la suspension est agitée pendant 1 heure ensuite un volume de 150 mL de FeCl_3 de concentration 0,225mol/L est ajouté à la suspension. L'agitation est poursuivie pendant 3 heures en ajoutant goutte à goutte de la solution de NaOH de concentration 5 jusqu'à ce que le pH soit entre 7 ou 8.

Ensuite la suspension est filtrée à l'aide d'un papier filtre est le matériau obtenu est lavé trois fois avec l'eau distillée. Le matériau subit un séchage à l'étuve à 65°C pendant 24 heures. Les nanoparticules ferrique et manganèse supportées est carbonisées dans un four à moufle à une

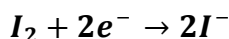
température de 500 °C pendant 3 heures. Le matériau est lavé avec de l'eau distillée pour enlever les impuretés ensuite séché à l'étuve à 65°C pendant une nuit est broyé de manière homogène dans un broyeur de laboratoire et est stocké dans un flacon hermétique.

II.2. Caractérisation de charbon actif

II.2.1. L'indice d'iode

Les adsorbants ont été caractérisés par la mesure de leur indice d'iode (mg/g) en utilisant une solution standard d'iode. L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à concentration résiduelle de 0,02 N [31].

La méthode analytique employée est basée sur la technique volumétrique (iodométrique). Il est basé sur un phénomène redox avec conversion de I₂ en I⁻ ou inversement. L'iode élémentaire est réduit en I⁻ selon la réaction suivante :



II.2.1.1. Méthode opératoire

Peser 0,2 g d'échantillon, le mettre dans étuve à 150°C pendant 3 heures après refroidissement et ajouter 0,2 g d'adsorbant. Ajouter 10 ml de HCl à 5 %, agiter et porter à ébullition pendant 30 s, puis refroidir. Ce traitement augmente la mouillabilité de l'adsorbant. Ensuite, mettez 100 ml de solution d'iode 0,1 N dans l'erlenmeyer et agitez pendant 30 s. Ensuite, nous filtrons immédiatement jetez ensuite 20 à 30 ml de filtrat et recueillez le reste dans un bécher. Prélever 50 ml du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, titrer avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution soit transparente, on note le volume V' et on calcule l'indice d'iode comme suit :

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{(V' \times N \times 12.69)}{m}$$

m : La masse de charbon actif (g).

V' : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée

L'indice d'iode peut refléter la capacité des CA à adsorber de petites molécules à partir d'un liquide [32].

L'indice d'iode renseigne sur la capacité absorbative d'adsorbant (sa microporosité).

II.2.1.2. Résultat d'analyse pour l'indice diode

Tableau II- 1: les valeurs de l'indice diode pour les deux charbons actifs

CA	Fe-Mn-CA
666,3825	672,729

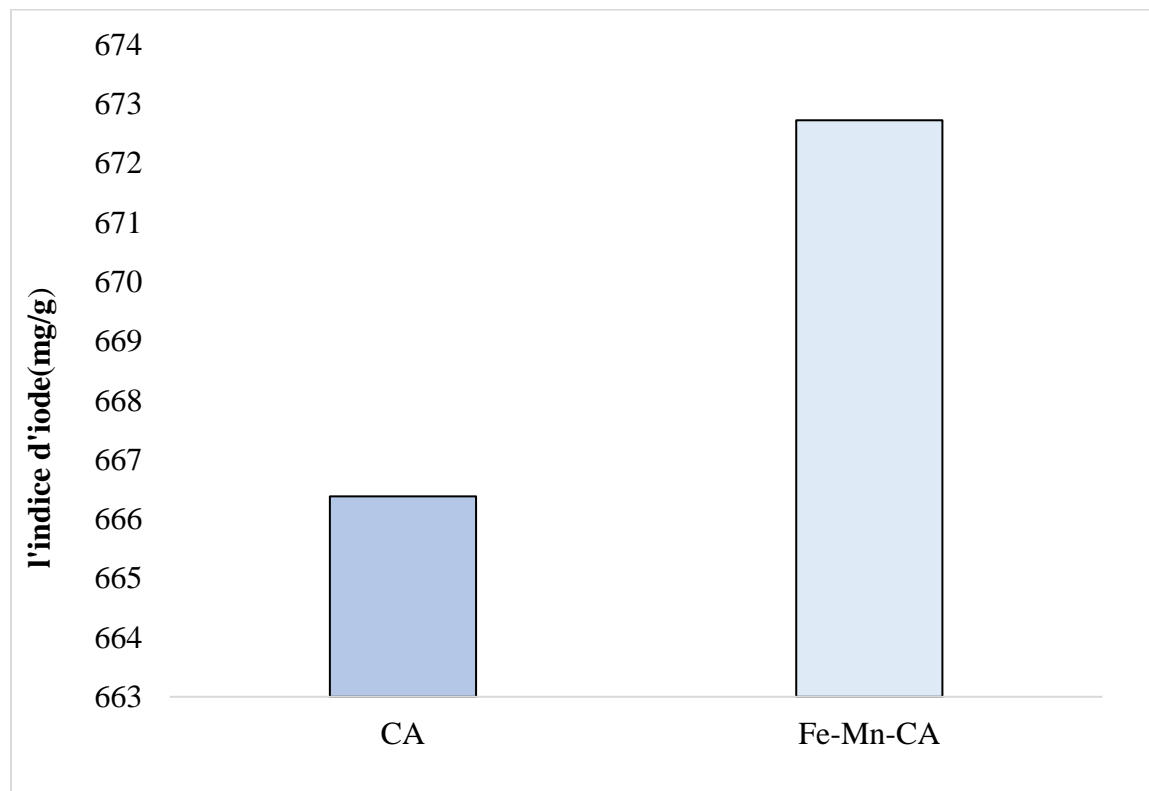


Figure II- 2: Résultat d'analyse de l'indice d'iode.

Les résultats obtenus indiquent que le charbon actif commercial activé (Fe-Mn-CA) présente un indice d'iode plus élevé que le charbon actif non modifié (CA), ce qui suggère une porosité importante et une capacité d'adsorption plus forte pour les petites molécules organiques. Ces observations sont cohérentes avec le processus de modification avec du charbon actif commercial, qui a entraîné une augmentation de la porosité et de la capacité d'adsorption du matériau.

Une plus grande porosité signifie que le Fe-Mn-CA possède davantage de sites d'adsorption disponibles pour les petites molécules, ce qui lui confère une meilleure capacité à les retenir. Cela

peut être attribué aux propriétés spécifiques du charbon actif commercial utilisé dans la modification, telles que sa surface poreuse plus développée.

La capacité d'adsorption accrue du Fe-Mn-CA peut avoir des avantages dans de nombreuses applications où l'élimination ou la récupération efficace de petites molécules organiques est recherchée, comme la purification de l'eau, la désodorisation, la purification de gaz, etc.

II.2.2. Principe de la spectrophotométrie UV /Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui permet de mesurer l'adsorbance ou la densité optique d'une substance chimique en solution. L'adsorbance est une mesure de la quantité de lumière absorbée par la substance lorsqu'elle est exposée à une source lumineuse.

II.2.3. La courbe d'étalonnage

Nous avons entrepris de créer une courbe d'étalonnage des colorants utilisés pour déterminer la plage de concentration qui obéit à la loi de Beer Lambert (obtention d'une droite). L'étalonnage du spectrophotomètre est réalisé par une méthode simple qui consiste d'abord en une solution de concentration donnée, à partir de laquelle on prépare une série de solutions de concentration définie par dilution en série. La relation fondamentale de Beer- Lambert.

$$Abs = \varepsilon \times l \times C$$

Où :

Abs : absorbance.

ε : coefficient d'adsorption molaire (L/mg.dm).

l : Longueur de la cellule (dm)

C : la concentration (mg/L).

Celles-ci sont, par suite, analysées dans le domaine du visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de $\lambda_{\max} = 620$ nm. Le tableau II-2 regroupe les valeurs des concentrations étalons en fonction de l'absorbance pour calculer les valeurs de l'indice du bleu de méthylène.

Tableau II- 2: la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

C ₀ (mg/L)	Absorbance
0	0
3,6	0,346
7,2	0,675
9,6	0,914
16,8	1,581

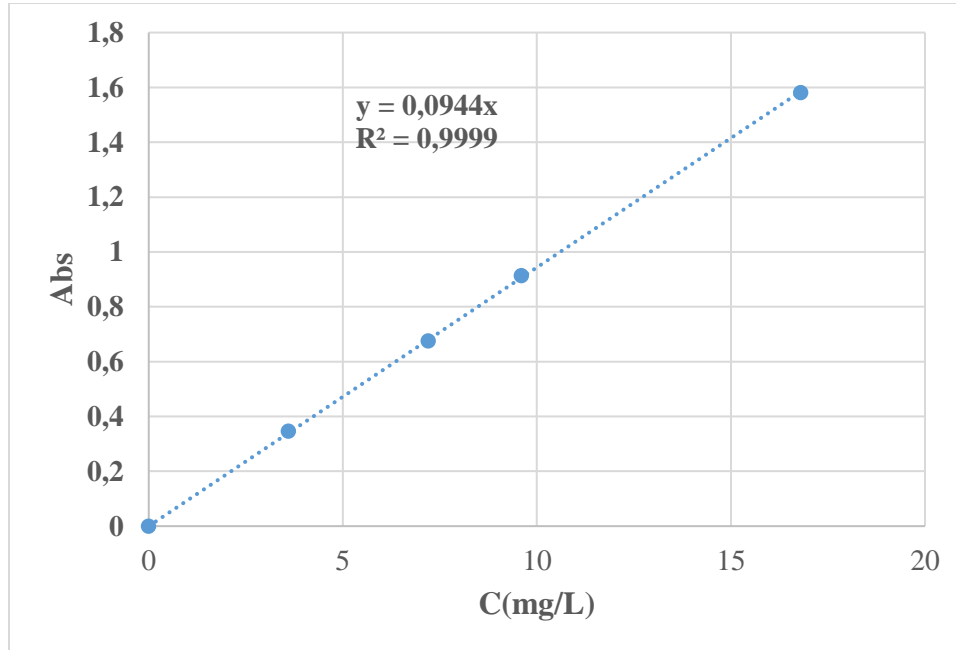


Figure II- 3: courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Cette équation de la droite est $Abs = 0,0944 \cdot C$ utilisée pour calculer l'indice du bleu deméthylène.

II.2.4. L'indice de bleu méthylène

L'indice de bleu de méthylène est en milligrammes de bleu de méthylène lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [33], 1 gramme de charbon actif adsorbe le méthylène. L'indice au bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants microporeux et mésoporeux.

II.2.4.1. Détermination de l'indice de bleu méthylène

Pour déterminer l'indice de BM de chaque charbon actif, il faut :

- Une solution d'acide acétique (0,25 %) ;
- Une solution d'acide acétique (50 %) ;
- Une solution de BM de concentration (1200 mg /L) ;
- Pipeter des concentrations différentes de solution de BM (120 mg/L), les mettre dans des fioles 100 mL et diluer avec acide acétique (0,25 %) jusqu'à trait de jauge (1L).

Pour déterminer l'indice BM, mesurer 0,1 g de charbon actif, ajouter 25 ml de solution BM par une concentration de 1200 mg/L, puis agiter charbon actif pendant 30 min, et on les met dans centrifugeuse puis la dilutions avec l'eau distiller le filtrat obtenu a été analysé par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale 620 nm. Calculer l'indice de BM par la relation suivante:

$$l'indice\ BM = \frac{(1200 - C_{eq}) \times V}{1000 \times m}$$

m : la masse du charbon actif (0,1 g).

V : le volume de solution (25mL).

II.2.4.2. Résultat d'analyse pour l'indice bleu méthylène

L'indice de bleu de méthylène est un indice très important dans la caractérisation le charbon actif, qui caractérise la présence de méso pores à la surface du charbon, se traduit par la représentation graphique du tableau II-5.

Tableau II- 3: valeur de l'indice bleu méthylène pour les deux charbons actifs.

	CA	Fe-Mn-CA
l'indice du BM (mg/g)	205,323	225,0529

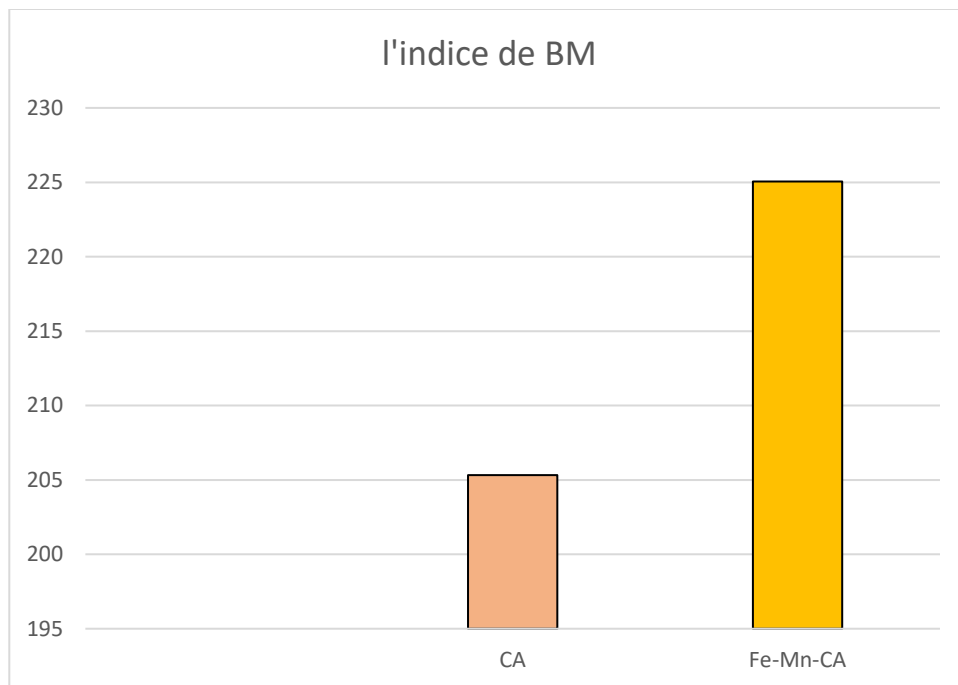


Figure II- 4: Résultat de l'indice du bleu de méthylène pour les deux charbons actifs.

D'après les valeurs que vous avez mentionnées, où "CA" et "Fe-Mn-CA" représentent probablement des mesures spécifiques, et l'indice de BM montre la quantité d'adsorption de bleu de méthylène, il est observé que le charbon actif modifié a adsorbé une quantité importante du bleu de méthylène par rapport au charbon actif non modifié.

Cela indique que les modifications apportées au charbon actif ont amélioré sa capacité d'adsorption, lui permettant de retenir une plus grande quantité de bleu de méthylène. Ces modifications peuvent inclure des traitements chimiques ou physiques visant à augmenter la surface spécifique du charbon actif ou à modifier sa structure poreuse.

II.2.5. Méthode de Boehm

La Méthode de Boehm Parmi les nombreuses méthodes de détermination des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs, nous avons choisi celle de Boehm, car elle est facile à mettre en œuvre tout en nécessitant peu de produits, elle permet de doser pratiquement tous les groupements acides oxygénés, Boehm a mis en évidence quatre groupes de fonction acides sur les charbons actifs. La distinction entre les acides de force différente se fait au moyen de bases de basicité croissante; les bases sont NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH .

II.2.5.1 Méthode opératoire

Mode opératoire Dans les bases suivantes : NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH . Après avoir filtré la suspension, la base en excès a été rajoutée avec une solution de HCl (0,1 N). La nature des sites contenus dans le charbon actif a été déduite par la méthode de Boehm. Mettre 0,3 g de charbon actif dans une fiole jaugée, et chaque fiole, ajouter 30 ml de chaque base à une concentration de 0,1 N et maintenir l'agitation pendant 48 h. Après filtration, la quantité de base consommée par le charbon actif a été déterminée en titrant un volume connu du filtrat (10 mL) avec de l'acide chlorhydrique (0,1 N).

II.2.5.2. Résultat d'analyse pour Boehm

Tableau II- 4: Résultat d'analyse pour Boehm

Nom des groupes	carboxyliques (meq/g)	lactones (meq/g)	phénoliques (meq/g)	Acides(meq/g)	basiques (meq/g)
CA	0,6	1,2	0,1	1,9	0,9
Fe-Mn-CA	0,18	0,62	1,8	2,6	1,1

Ces données mettent en évidence les différences de concentrations de différents groupes fonctionnels entre les deux échantillons.

Le charbon actif (CA) présente des concentrations plus élevées de groupes carboxyliques et lactones par rapport au charbon actif commercial activé (Fe-Mn-CA). Cela indique que CA possède une plus grande quantité de sites basiques sur sa surface, ce qui peut être bénéfique pour l'adsorption de composés neutres ou légèrement acides.

En revanche, le Fe-Mn-CA présente des concentrations plus élevées des groupements acides et de composés phénoliques par rapport à CA. Ces groupes fonctionnels peuvent être associés à des sites acides ou à des sites spécifiques d'adsorption pour les molécules organiques acides ou ioniques.

La concentration de groupes basiques est relativement similaire entre les deux échantillons.

II.3.5. Analyse IRTF [34] :

Les spectres d'absorption de l'infrarouge de transformée de Fourier (IRTF) en phase solide des adsorbants étudiés ont été enregistrés avec un spectromètre infrarouge FT-IR. Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de nombre d'onde 4000-400

cm^{-1} , ce qui nous permet de monter les groupements fonctionnels de la surface. Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 3 mg d'échantillon sont mélangés à 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa. La pression choisie est la pression minimale pour obtenir une pastille ou des fragments de pastille. L'analyse infrarouge s'effectue sur des pastilles de KBr fabriquées avec une proportion 200 :3. Les spectres infrarouges des deux charbons actifs sont reportés sur la **figure II-5**

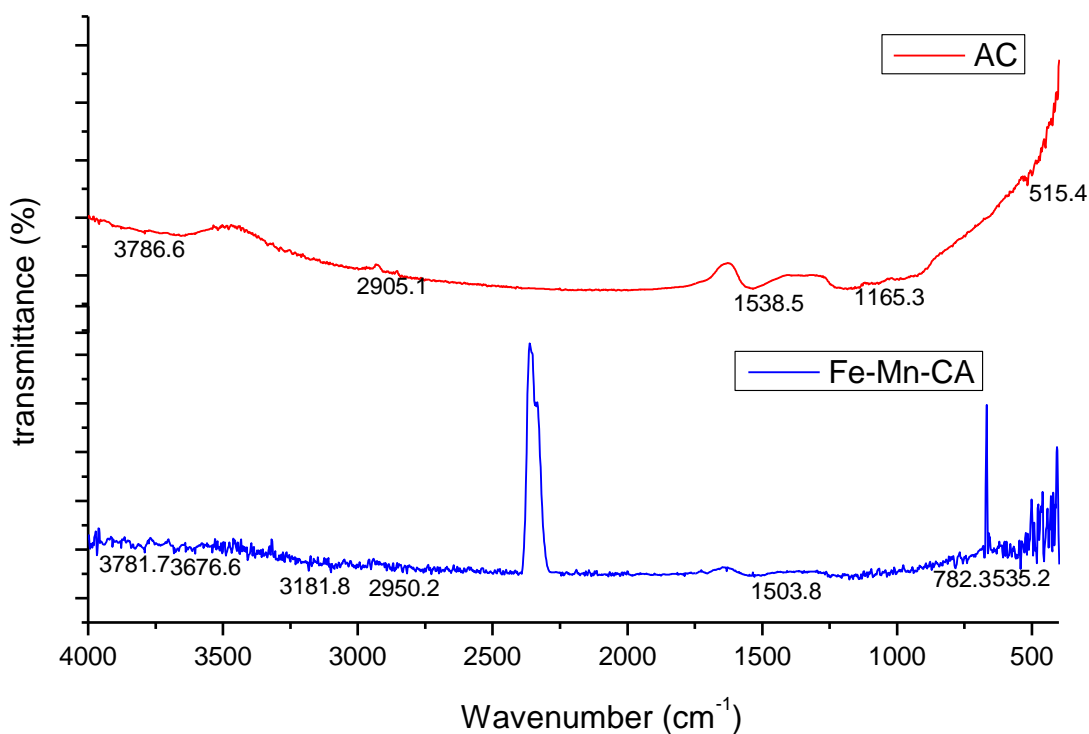


Figure II- 5: Spectre IRTF des deux charbons actifs étudiés.

➤ **Pour le charbon CA :**

1165,3 cm^{-1} : une faible bande peut être attribuée aux groupements O-H alcools, élongation de groupements C-C.

1538,5 cm^{-1} : vibration d'élongation C=C aromatique variable, la présence des groupements C-N=O ;

2905,1 cm^{-1} : une bande faible est attribuée aux élongations des groupements O-H acide carboxylique, élongation de groupement Ctet-H.

3786,6 : cette bande peut être attribuée aux vibrations d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols.

➤ **Pour le charbon Fe-Mn-CA :**

782,3 cm^{-1} : une faible bande est attribuée aux déformations de Ctri-H aromatique monosubstitué.

1503,8 cm^{-1} : vibration d'élongation C=C, élongation de groupements N-O (de NO_2) conjugué ou peut être la présence des groupements N=N.

2950,2 cm^{-1} : une faible bande due aux élongations de groupement Ctet-H.

3181,8 cm^{-1} : élongation de groupements amides N-H ou peut être élongation de groupements Cdi-H.

3676,6 et 3781,7 cm^{-1} : cette bande peut être attribuée aux vibrations d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols.

II.2.6. Le pH de point de charge nulle

Le point de pH de charge nulle, pHpcz (Point of Zero Charge), est défini comme la valeur de pH d'une solution aqueuse dans laquelle un solide existe au potentiel neutre (correspondant à la valeur de pH à laquelle la surface du solide est de charge nulle). Cela permet de déterminer l'acidité ou la basicité des caractéristiques du charbon, et de savoir quelle charge de surface nette il présentera en fonction du pH de la solution. Si à la fois le charbon et la molécule de polluant sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer (en partie) une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée [35].

Le principe de mesure du pHpcz repose quant à lui sur l'établissement d'un équilibre entre la surface du charbon et la solution. Une première méthode consiste à mettre en contact une masse donnée de charbon avec des solutions électrolytiques (NaCl) (NaCl est un électrolyte support permettant de rendre négligeable le courant de migration des espèces devant la diffusion) [36].

Cette méthode implique l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique ou de soude (0,1 M) à une solution de NaCl (0,01 M) dans un volume de 50 mL avec un pH compris entre 2 et 12 (ajuster en ajoutant NaOH ou HCl et vérifier avec un pH-mètre). Lorsque la valeur du pH de la solution de NaCl est fixée, 0,15 g de charbon est ajoutée à 50 mL de chaque base. Agiter la suspension à température ambiante pendant 48 h et effectuer une nouvelle mesure de pH (pH final) après stabilisation. Le pHpcz correspond alors au pH de la solution sans changement, ou bien au pH de la courbe ($\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$)

Si le pH initial de la solution est inférieur au pH_{pcz} du charbon, la surface du charbon sera chargée positivement, ce qui consommera des protons dans la solution, réduisant l'acidité. Dans le cas contraire (la surface du charbon de bois est chargée négativement), le CA libérera ses protons dans la solution et la solution deviendra plus acide.

II.2.5.1. Résultat d'analyse pour caractérisation chimique du charbon actif

pH_{pcz} Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux II-2 Et représenté graphiquement dans les figures si dessous.

Tableau II- 5: les valeurs de pHi et pHf des deux charbons actifs

CA	pHi	2,094	4,096	6,061	8,029	9,955	11,696
	pHf	2,295	6,125	7,175	7,578	7,603	11,695
Fe-Mn-CA	Phi	2,133	4,04	6,19	8,019	10,06	11,927
	phf	2,08	4,983	5,892	6,148	6,28	11,628

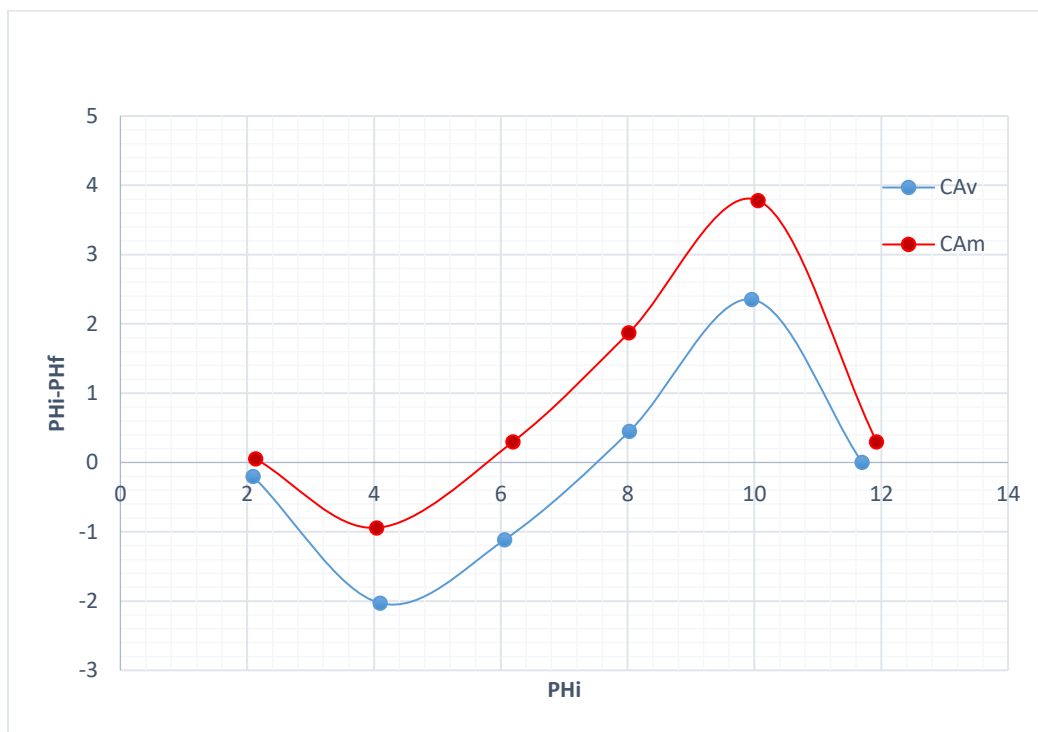


Figure II- 6: représentation du pHpcz des deux charbons actifs.

Effectivement, le pHpcz (pH du point de charge zéro ou pH du point de charge nulle) est un paramètre important pour comprendre le comportement des surfaces des adsorbants tels que le charbon actif (CA) et le Fe-Mn-CA.

Dans le cas du CA, son pHpcz de 7,58 indique que la surface de l'adsorbant est chargée positivement pour des valeurs de pH inférieures à 7,58. Cela signifie que le nombre de sites chargés positivement sur la surface du CA est plus élevé que le nombre de sites chargés négativement. Lorsque le pH est inférieur à 7,58, la surface du CA sera favorable à l'adsorption de molécules chargées négativement, telles que le bleu de méthylène.

Quant au Fe-Mn-CA, avec un pHpcz de 5,8, sa surface sera chargée positivement pour des valeurs de pH inférieures à 5,8. Cela implique que le nombre de sites chargés positivement sur la surface du CAm est supérieur au nombre de sites chargés négativement. Ainsi, lorsque le pH est inférieur à 5,8, la surface du CAm sera préférentiellement en mesure d'adsorber des molécules chargées négativement.

II.2.6. La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène pour les tests d'adsorption

Les concentrations filles du BM sont analysées dans le domaine du visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$.

Tableau II- 6: la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$.

C_0 (mg/L)	Absorbance
0	0
2	0,382
3	0,599
4	0,781
5	0,951
6	1,058

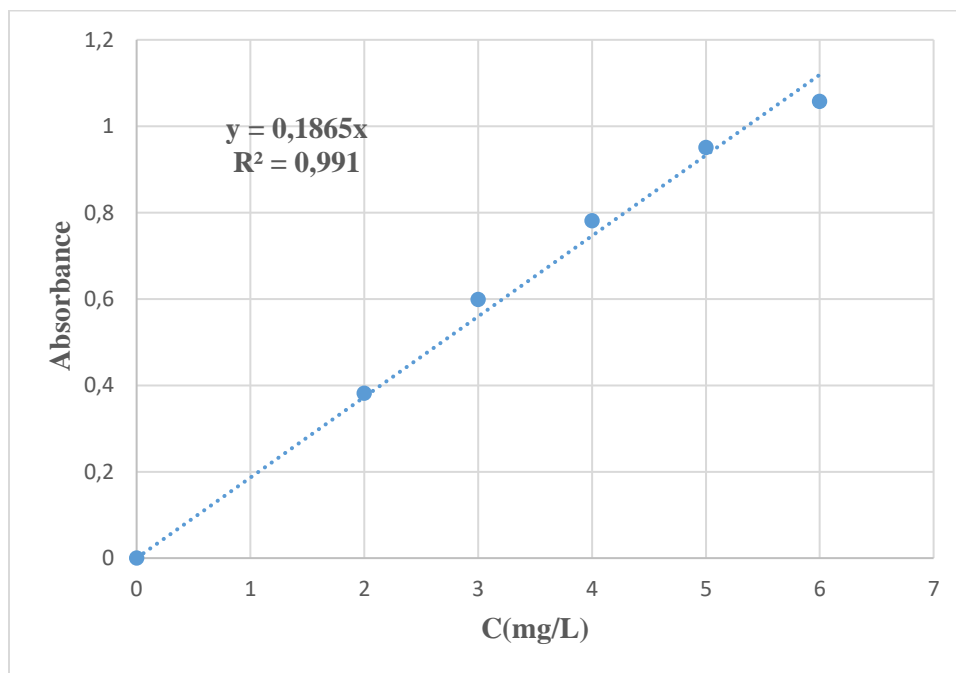


Figure II- 7: courbe d'étalonnage de bleu du méthylène.

La régression linéaire à donner pour le bleu de méthylène $Abs = 0,1865 \cdot C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0.991$. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues du test d'adsorption.

II.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'adsorption de molécules aux interfaces de solutions solides. Deux modèles sont souvent utilisés dans la littérature : les modèles de Langmuir et de Freundlich. C'est pourquoi les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption sont décrites à l'aide de ces deux modèles afin de pouvoir comparer nos résultats avec les données de la littérature. Le formalisme de Langmuir et Freundlich est largement utilisé pour modéliser les isothermes d'adsorption et dans ce travail pour décrire l'adsorption du bleu méthylène. Ces deux équations sont caractérisées par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surface ainsi que l'affinité des adsorbants solides, pour l'espèce à adsorber [37].

Tableau II- 7: conditions opératoires de l'étude isothermes d'adsorption.

bleu méthylène (λ_{max})=665 nm	
Volume de solution (ml)	25
Température (°C)	25
Temps de contact (heure)	2
Masse d'adsorption(g)	0,05
C₀ (mg/L)	100-200-600-800

Les résultats obtenus sont représentés des tests d'adsorption dans les tableaux et les figures ci-dessous :

Tableau II- 8: Modélisation des isothermes d'adsorption pour CA

CA					
taux dilution	C0	Ce(mg/L)	ABS	qe	Ce/qe
0	100	0,246	0,046	49,877	0,004932
0	200	0,573	0,107	99,7135	0,005746
10	600	40,75	0,76	279,625	0,145731
50	800	219,3	0,818	290,35	0,755295

Tableau II- 9: Modélisation des isothermes d'adsorption pour *Fe-Mn-CA*

Fe-Mn-CA					
taux dilution	C ₀	Ce(mg/L)	qe	ABS	Ce/qe
0	100	0,123	49,9325	0,023	0,002463
0	200	0,455	99,7775	0,083	0,00456
10	600	25,737	287,1315	0,48	0,089635
50	800	108,042	346,479	0,403	0,311828

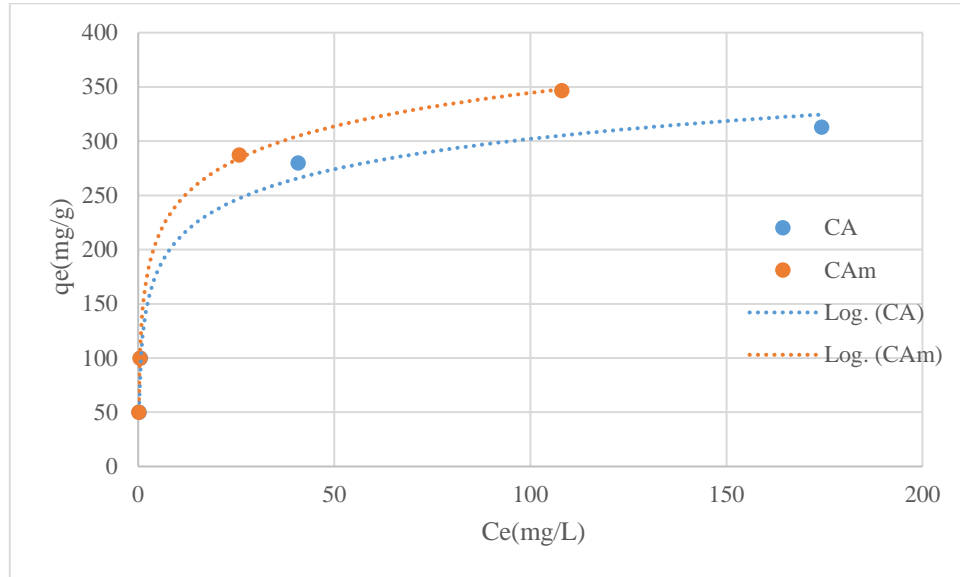


Figure II- 8: Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs (CA et Fe-Mn-CA).

Le graphique montre clairement la capacité d'adsorption maximale du charbon actif Fe-Mn-CA. L'augmentation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale est due au fait que qu'en présence d'une concentration élevée en adsorbat, les forces des diffusions du soluté vers l'adsorbant devient significativement plus élevée, il y a donc effet de masse [30]. Plus la masse du soluté dans la solution est élevée, plus l'adsorption du soluté sur le charbon actif est importante.

II.2.7.1. Modèle de Langmuir

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante [23].

$$\frac{C_{eq}}{qe} = \frac{1}{b} C_{eq} + \frac{1}{K_L \times b}$$

Avec

Ce : la concentration à l'équilibre (mg/L).

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

Q_{max} : la quantité maximale adsorbée (mg/g).

K_L : la constante de Langmuir (L/mg).

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

Tableau II- 10: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour CA.

CA				
C_0 (mg/L)	100	200	600	800
C_e (mg/L)	0,246	0,573	40,75	219,3
C_e/q_e (g/L)	0,004932	0,005746	0,145731	0,755295

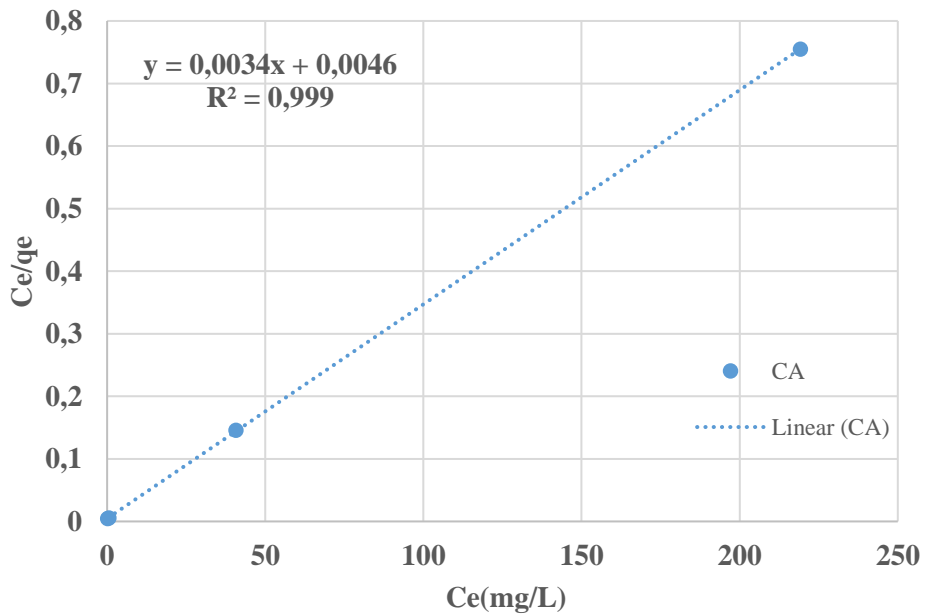


Figure II- 9: Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du bleu de méthylène sur CA.

Tableau II- 11: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour Fe-Mn-CA.

C_0 (mg/L)	100	200	600	800
C_e (mg/L)	0,123	0,455	25,737	108,042
C_e/q_e (g/L)	0,002463	0,00456	0,089635	0,311828

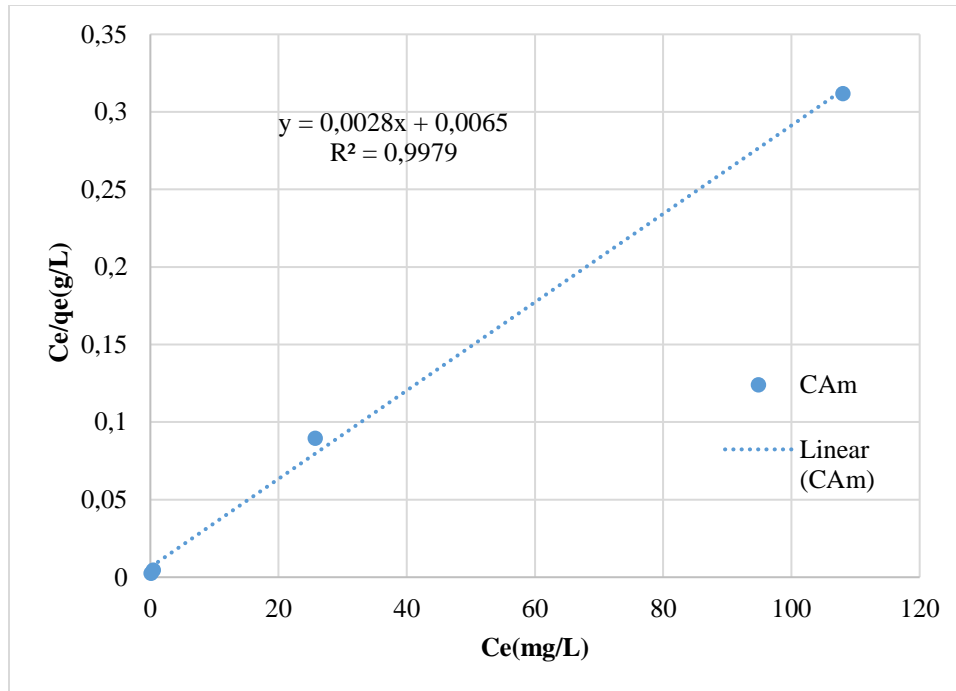


Figure II- 10: Isotherme de Langmuir linéarisée pour l’adsorption du bleu de méthylène sur Fe-Mn-CA..

Tableau II- 12: Equations et constantes de Langmuir pour l’adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs

Adsorbant	Modèle mathématique	Equation de Langmuir	R ²	K _L (L/mg)	b (mg/g)
CA	linéaire	$Ce/qe = 0,003 Ceq+0,0046$	0,999	0,652	333,33
Fe-Mn-CA	linéaire	$Ce/qe = 0,002 Ceq+0,0065$	0,9979	0,430	357,142

L’adaptation du modèle de Langmuir pour les deux adsorbants est représentée sur les figures ci-dessus avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d’adsorption ont été traités à l’aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) telles qu’obtenues des pentes et ordonnées à l’origine sur la figure II-8 et II-9. Nous avons obtenu des constantes K_L différentes pour les deux charbons et les capacités d’adsorption « b » sont presque similaires. La capacité d’adsorption est 333,33 mg/g pour le CA et 357,142 mg/g pour le Fe-Mn-

CA. Ceci veut dire que le charbon actif modifié présente un meilleur potentiel d'adsorption pour bleu méthylène.

La constante d'énergie d'adsorption (K_L) prend une valeur de 0,43 L/mg pour le charbon actif modifié et de 0,6521 L/mg pour le charbon actif non modifié. Dans ce cas, la valeur de K_L pour le charbon actif modifié est effectivement inférieure à celle du charbon actif non modifié, ce qui suggère une adsorption relativement moins favorable pour le bleu de méthylène sur le charbon actif modifié.

II.2.7.2. Modèle de Freundlich

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante : [23]

$$\log q_e = \frac{1}{n} \times \log C_e + \log K_f$$

Avec :

$1/n$: intensité d'adsorption.

K_f : constante de Freundlich.

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

Tableau II- 13:Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour CA.

CA				
logCe	-0,6090	-0,2418	1,6101	1,6420
logqe	1,6979	1,9987	2,4465	2,5775

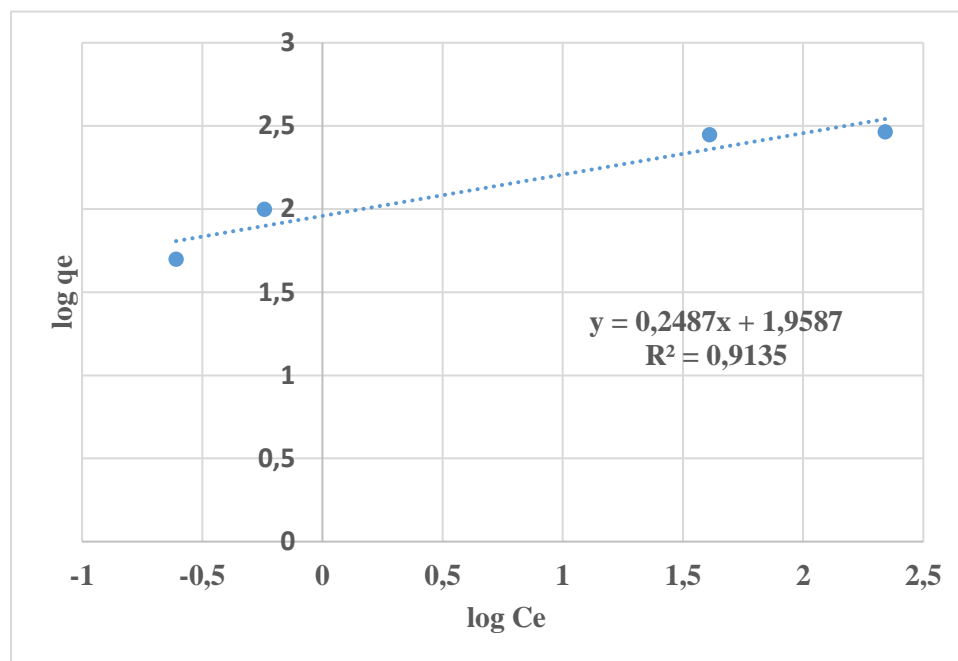


Figure II- 11 : Isothermes de Freundlich linéarisées pour l'adsorption du bleu de méthylène sur CA.

Tableau II- 14: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour Fe-Mn-CA.

Fe-Mn-CA				
logCe	-0,9100	-0,3419	1,4105	2,0335
logqe	1,6983	1,9990	2,4580	2,5396

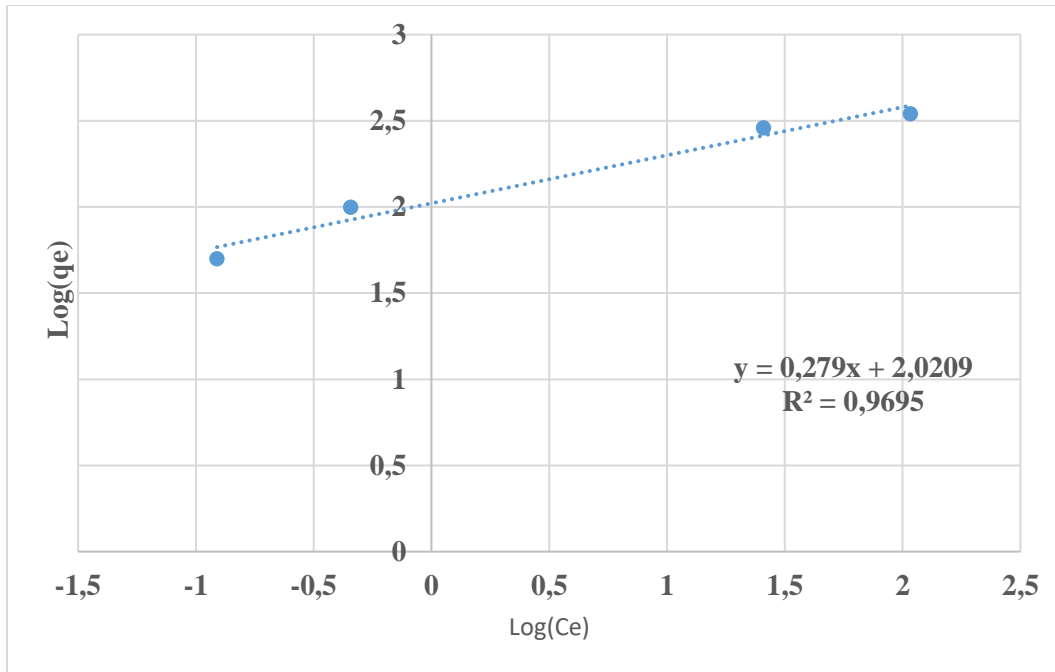


Figure II- 12: Isothermes de Freundlich linéarisées pour l’adsorption du bleu de méthylène sur Fe-Mn-CA.

Tableau II- 15: Equations et constantes de Freundlich pour l’adsorption du bleu méthylène par les charbons actifs

Adsorbant	Modèle mathématique	Equation de freundlich	R ²	K _F	n
CA	linéaire	$\log q_e = 0,2587 \log C_e + 1,9857$	0,9135	90,92	3,86
Fe-Mn-CA	linéaire	$\log q_e = 0,279 \log C_e + 2,0209$	0,9695	104,93	3,584

Ces résultats d’analyse suggèrent que le charbon actif modifié a une capacité d’analyse d’adsorption légèrement importante, comme indiqué par la constante de Freundlich (k_F) est plus élevée, par rapport au charbon actif non modifié. De plus, le modèle présente un bon ajustement aux données expérimentales, avec des coefficients de détermination élevés.

II.2.7.3. Modèle de Temkin

La forme linéaire de l'isotherme de temkin est donnée par l'équation suivante [23] :

$$q_e = Bt \cdot \ln(Kt \cdot C_e)$$

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

Tableau II- 16: Modélisation de l'isotherme de Temkin pour CA.

CA				
q_e	49,877	99,7135	279,625	290,35
lnC_e	-1,402	-0,5568	3,7074	5,3904

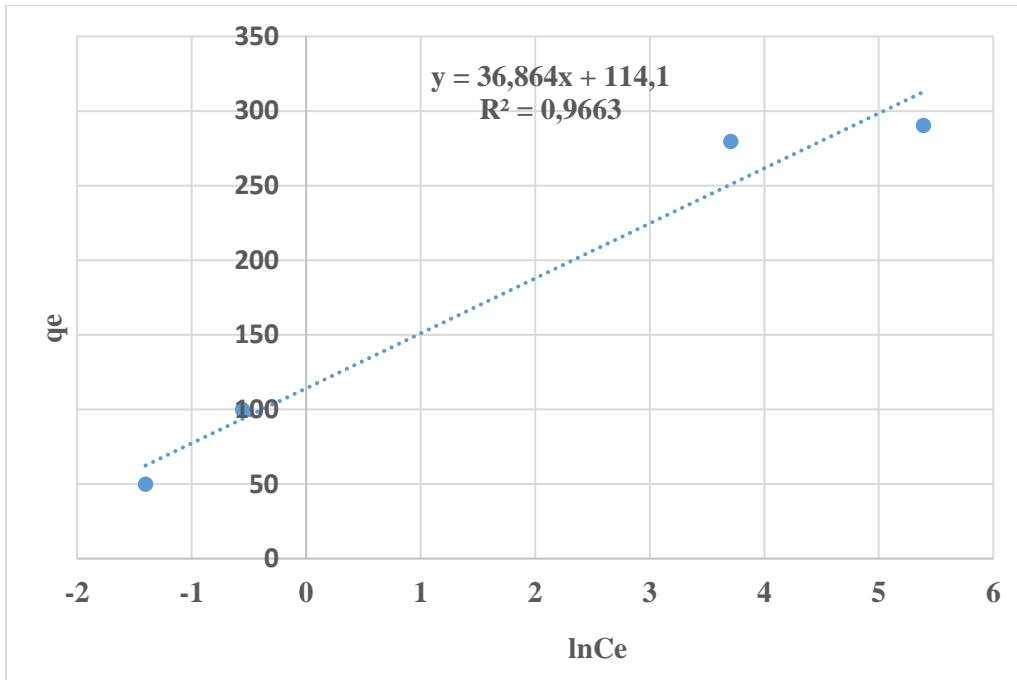


Figure II- 13: Modélisation de l'isotherme de temkin pour CA.

Tableau II- 17: Modélisation de l'isotherme de Temkin pour *Fe-Mn-CA*.

Fe-Mn-CA				
lnCe	-2,0955	-0,7874	3,24793	4,68252
qe	49,9325	99,7775	287,1315	346,479

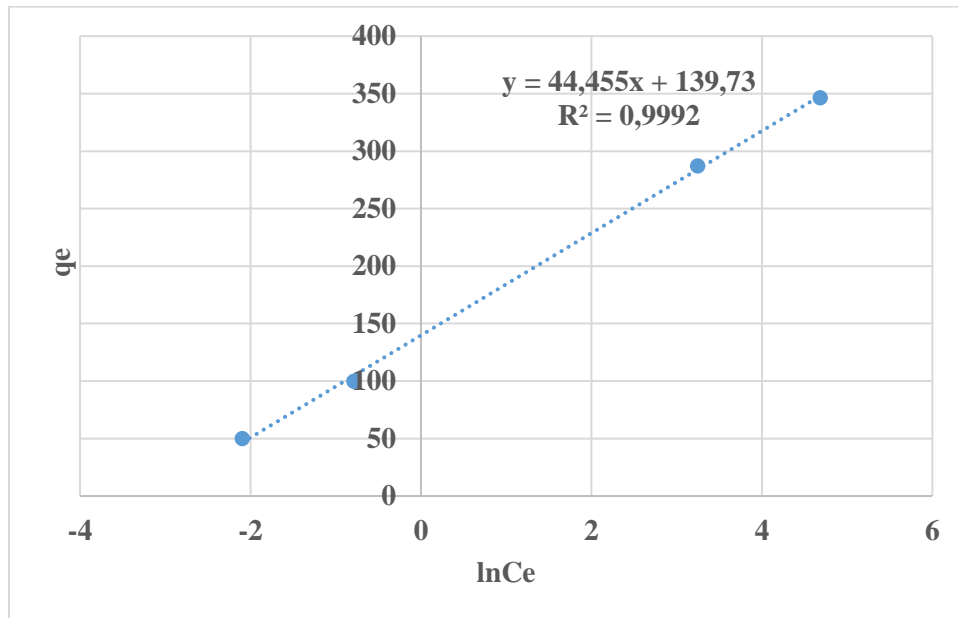


Figure II- 14: Modélisation de l'isotherme de temkin pour *Fe-Mn-CA*

Tableau II- 18: Equations et constantes de temkin pour l'adsorption du bleu méthylène par les charbons actifs.

Adsorbant	Modèle mathématique	Equation de temkin	R ²	K _t	B _t
charbon actif vierge	Linéaire	Qe=36,864 lnCe + 114,1	0,9663	22,087	36,864
Fe-Mn-CA	Linéaire	Qe=44,455 lnCe + 139,73	0,9992	23,17	44,455

Les résultats sont présentés sous forme de modèles mathématiques, d'équations de Temkin de coefficients de détermination (R^2), de constantes cinétiques (K_t) et de constantes d'équilibre (B_t). L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement, cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules [38, 39]. Ces résultats confirment que le charbon actif modifié présente une plus grande capacité d'adsorption par rapport au charbon actif non modifié, comme en témoigne la valeur supérieure de la constante d'équilibre (B_t) pour le charbon actif modifié.

Conclusion générale

L'objectif de votre travail était de modifier un charbon actif granulé commercial afin d'améliorer son efficacité d'élimination du bleu de méthylène. Cette étude s'est déroulée en deux parties. La première partie consistait en une modification chimique du charbon actif en utilisant du FeCl_3 et du KMnO_4 , suivie d'une température de $500\text{ }^\circ\text{C}$ et deuxième partie consacrée à la caractérisation et application à l'adsorption du BM.

Pour évaluer les performances du charbon que nous avons préparé, plusieurs méthodes de caractérisations sont utilisées. Nous avons commencé de mesurer l'indice d'iode pour évaluer le, cet indice est un paramètre important pour caractériser la microporosité du charbon actif. Les valeurs obtenues sont de $666,3825\text{ mg/g}$ pour le charbon actif non modifié (CA) et de $672,729\text{ mg/g}$ pour le charbon actif modifié (Fe-Mn-CA).

Ensuite, nous avons mesuré l'indice du bleu de méthylène pour évaluer la méso-porosité de votre charbon. Les valeurs obtenues pour ces deux types de charbon sont respectivement de $205,32$ pour CA et de $225,05$ pour Fe-Mn-CA. Les groupements fonctionnels présents à la surface du charbon actif sont déterminés par la méthode de Boehm, tels que les groupes carboxyliques, les groupes lactones, les groupes phénoliques, les groupes acides et les groupes basiques.

La charge de la surface du charbon actif est un autre facteur important dans la caractérisation chimique qui est le pH_{pcz} (point de charge zéro). Les valeurs obtenues pour les deux charbons actifs sont de $\text{pH}_{\text{pcz}}(\text{CA}) = 7,58$ et de $\text{pH}_{\text{pcz}}(\text{Fe-Mn-CA}) = 5,8$.

La dernière partie consiste à l'application des adsorbants étudiés pour éliminer le bleu de méthylène. Les résultats de test ont montrés que pour le BM, le charbon actif Fe-Mn-CA a donné de meilleurs résultats que le charbon actif CA.

Enfin, trois modèles théoriques sont appliqués sur les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène tels que le modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

En conclusion, sur la base des résultats que vous nous trouvés, il semble que le charbon actif modifié Fe-Mn-CA présente une capacité d'adsorption plus élevée pour dépollution et de traitement des eaux par rapport au charbon actif non modifié (CA).

Référence

- [1] E. Koller, *Traitement de pollutions industrielles*, 2004 .
- [2] J. B. Fouazi, "Décoloration des eaux usées de levurière par adsorption sur charbon," *Journal of Environmental Engineering and Science*, vol. 3, no. no 4, pp. 269-277, 2004.
- [3] S. D. M. Ahmed, "Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene," in *Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene*, 2012, pp. 9-14.
- [4] C. R. B. Fouazi, "Décoloration des eaux usées de levurière par adsorption sur charbon," *Environmental Engineering and Science*, vol. 3, no. 4, pp. 269-277, 2004.
- [5] HENRY, "Chimie des eaux," Paris, p. 77 à 79..
- [6] T. D. L'INGENIEUR, "traité génie des procédés chimiques," 2730– 1, 2000.
- [7] N. GLINKA, "Chimie générale," in *tome 1*, Moscou, édition MIR, 1981.
- [8] WOLKESTEIN, "Physico - chimie de la surface des semi – conducteurs," MOSCOU, édition MIR, 1977.
- [9] E. F, "L'épuration physico-chimique des eaux," in *théorie et technologie*, LIEGE, CEBEDOC EDITEUR 2éme édition, 1992, p. 251 à 271.
- [10] B. Radouani., "thème « L'élimination de méthyle orange par adsorption sur l'Argile Natural »,," El Oued Faculté de la Technologie, Université Echahid Hamma, 2017, p. 21.
- [11] N. Boudries, "« Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycelienne »,," Thèse de magistère, ENP, 1997.
- [12] J. LEPAGE, "catalyse de contact –conception," in *préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*, Edition technique, 1978.
- [13] C. Chitour, "« physico-chimique des eaux »,," *OPU*, vol. V02, 1992.
- [14] J. M. W. Stumm, "Aquatic chemistry," in *Wiley- interscience*, John Wiley et Sons, 1981.
- [15] Desjardins, "Le traitement des eaux," in *2éme édition revue et améliorée*, de l'Ecole polytechnique de montréal, 1990.
- [16] N. Sedira, "l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes," Mémoire de magister, 2013, p. 30.

- [17] N. Bouziane, "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre," constantine, Mémoire de magister en Chimie, Université mentouri, 2007, pp. 4-5,16.
- [18] F. Edeline, L'épuration physico-chimique de l'eau, CEBDOC Tec & Doc, Paris, 1998.
- [19] Z. M. O. Ferrandon, "Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif," in *Revue des sciences*, 1995, pp. 183-200.
- [20] R. Google, "Traitement des charbons actifs, axe écoulement et transfert," 22 January 2002.. [Online]. Available: <http://www.ceca.fr>.
- [21] H. M. R. Reinoso, "Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications".
- [22] B. BELLAM, "l'élimination du 2, 4, 5 Trichlorophénol sur le charbon actif commercial et synthétisé à partir du marc de café," Thèse de doctorat, 2018.
- [23] L. Obeid, "Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux," in *thèse de doctorat Chimie organique*, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2014.
- [24] Y. Qin, Nanoshells for Enhanced Photothermal Therapy: Recent Advances and Future Perspectives, 2018.
- [25] P. K. Gupta, "Drug Delivery Using Nanocarriers: Indian Perspective.," Proceedings of the National Academy of Sciences, 29 September 2012, p. 167–206.
- [26] A. C. Krishnan, Integrative Nanomedicine for New Therapies, Springer, 2020.
- [27] O. K, Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base, Université Sud Toulon Var: Thèse de doctorat, 2008.
- [28] B. F, "Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs," Thèse de doctorat, 2018.
- [29] H. Hajar, " : mécanismes et méthodes de détection au laboratoire," Thèse de Doctorat, université Sidi Mohamed Ben Abdallah, Royaume du Maroc, 2017.
- [30] b. soufiane, "effet de la modification de la surface du charbon actif sur l'adsorption du zinc et du cadmuim," département de chimie, université de blida, juin 2011.
- [31] A. Hamouche, "l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels," Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012.
- [32] G. C. X. Xiao, "Preparation of activated carbon from Xinjiang region coal by microwave activation and its application in naphthalene, phenanthrene, and pyrene adsorption," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, no. 53, pp. 160-167, 2015.

- [33] S. Erincin, "Characterization of burning and CO₂," *Energy Conversion and Management*, vol. 46, no. 17, pp. 2748-2761, 2005.
- [34] M. B. J. A. Chem, in . *Soc*, 72, 1952, 3556.).
- [35] R. Canizares, "Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400," *Hazardous Materials*, no. 131, pp. 243- 248, 2006.
- [36] L.Ramon, "the Characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques," no. 37, pp. 1215-1221, 1999.
- [37] G. M, "Silice polyethyleneimine modifiées, élaboration, caractérisation et application à la dépollution métallique dans les eaux," Thèse de doctorat, université des Sciences et Technologie de Lille (france), 2003.
- [38] E. Koller, *Traitement de pollutions industrielles*, 2004 .
- [39] G. MOULARD, "Capacité d'adsorption du charbon actif à basses températures," in *vaccium technical note 00-07 LHC-VAC/GM*, 2000, pp. 1- 6.
- [40] T. Komatsu, et al. The effects of nanoparticles on mouse testis Leydig cells in vitro *Toxicol In Vitro*, 2008.
- [41] Obeid.Layaly, "Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux," thèse de doctorat Chimie organique, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI., 2014.
- [42] A. Krishnan, *Integrative Nanomedicine for New Therapies*, Springer, 2020.
- [43] Wiwanitkit, al. Effect of gold nanoparticles on spermatozoa: the first world report *Fertil Steril*, 2009.
- [44] Yoshida, Effects of fetal exposure to carbon nanoparticles on reproductive function in male offspring *Fertil Steril*, 2010.
- [45] E. Gilleadi, "modern aspects of electrochemistry," J.O'M. BOCKRIS and B.E. CONWAY, 3., Chap 5, Butterworths London, 1964.

