



## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option : **GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

### THÈME

**Elimination d'un colorant cationique par adsorption sur un charbon actif préparé**

Présenté par

1- MOULAI Chaima

2- HARRATI Aicha

Soutenu le 30 /06 / 2024 devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	TERMOUL Mourad	MCA	Université de Mostaganem
<b>Examinatrice :</b>	MEDJDOUB Aicha	MAB	Université de Mostaganem
<b>Encadrante :</b>	ATTOUTI Salima	MCA	Université de Mostaganem
<b>Co-Encadrante</b>	BAGHDAD BENABED Fatma	Doctorante	Université de Mostaganem

## *Remerciements*

Tout d'abord, nous remercions Allah, le Tout Puissant de nous avoir donné la santé, la force, la patience et la capacité à mener à bon terme ce travail.

Nous remercions notre encadrante, **Mme. ATTOUTI Salima** Maître de Conférence A à l'université de Mostaganem et notre Co-encadrante, la docteurante **BAGHDED BENABED Fatma**, pour leurs compétences scientifiques, leur patience, leur disponibilité et surtout leurs judicieux conseils, qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous adressons nos respectueux remerciements à tous les membres du jury. A **Mr. TERMOUL Mourad** Maître de Conférence A à l'université de Mostaganem d'avoir accepté de présider ce jury. À **Mme. MADJDOUB Aicha**, maitre-assistant B à l'université de Mostaganem qui nous a fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail.

Nous tenons à remercier l'ensemble du personnel de Laboratoire de recherche SEAMM, ainsi que **Mme Mekibes, Mme Douara, Mr Benzekri, Mr Termoul** pour leurs patiences, leurs conseils pleins de sens et pour le suivi et l'intérêt qu'ils ont porté à nos travaux.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.



## *Dédicaces*

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux

- ♥ Je dédie ma remise de diplôme à la défunte de ma vie, Ma mère qui est présente dans mon cœur. J'espère que vous me verrez aujourd'hui alors que je lève mon chapeau de fin d'étude avec fierté, tenant mon certificat de fin d'étude
- ♥ A mon père, qui peut être fier et trouver ici résultat de longues années de sacrifice et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit.
- ♥ A ma grande mère Koula qui a éclairé mon chemin par ses prières. il n'y a pas de mots pour la décrire ni d'expressions pour exprimer sa beauté.
- ♥ A mon honorable famille, source de tendresse et de soutien, je vous dédie le fruit de mes efforts et la joie de mon cœur, en particulier mon frère Farid, ma sœur Noura et son mari Noureddine pour leur soutien et leurs encouragements, ils ont fait mon chemin plus facile et plus beau.
- ♥ A mes copines, mes compagnons et mon soutien dans toutes les situations, Sawsen et Aicha.

*Chaima*



## *Dédicaces*

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux

- ♥ A mon cher Papa pour le gout à l'effort qu'il a suscité en moi de par sa rigueur.
- ♥ A ma chère Maman, tu m'as donné la vie, tu m'as élevé, tu t'es battu pour moi mais tu m'as surtout aimé inconditionnellement.
- ♥ A mon bras droit, mon frère Mokhtar, pour leur appuie et leurs encouragements, à mes nièces et mes neveux.
- ♥ A mon adorable fiancé, pour leur gratitude et leur présence à côté de moi.
- ♥ A mes chères sœurs, qui n'ont pas cessée de mon conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.
- ♥ A mes copines, mes compagnons et mon soutien dans toutes les situations, Sawsen et Chaima.

*Aicha*

## ملخص

أجريت هذه الدراسة في مختبر تركيب و تفصيل و تطبيق المواد الجزيئية (SEAMM) بجامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم. يهدف عملنا إلى التخلص من صبغة السفرانين الكاتيونية عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط.

أظهرت دراسة العوامل (الوقت والجرعة ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة) التي لها تأثير على ظاهرة الامتزاز أنه تم الحصول على أقصى قدرات الامتزاز عند زمن تلامس الممتز/الممتز 45 دقيقة، وجرعة من الكربون المنشط قدرها 2 جرام/ل. محلول السفرانين عند درجة حموضة أساسية 10 ودرجة حرارة 40 درجة مئوية.

قدمت نماذج Langmuir و Freundlich و Temkin متساوية الحرارة أفضل التطابقات، مع معاملات تحديد  $R^2$  أكبر من 0.99. كشفت الدراسة الحركية أن نموذج الرتبة الثانية الزانفة يصف بشكل أفضل حركية الامتزاز لصبغة السفرانين بواسطة الكربون المنشط. الكلمات الرئيسية: الامتزاز. الفحم؛ سفرانين

## Abstract

This study was conducted in the Structure, Elaboration, and Application of Molecular Materials (SEAMM) laboratory at Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem University. Our work aimed to eliminate the cationic dye Safranin by adsorption on an activated carbon.

The study of the factors (time, dose, pH, and temperature), that influence the adsorption phenomenon, demonstrated that the maximum adsorption capacity was obtained with an adsorbate/ adsorbent contact time of 45min, a dose of activated carbon of 2g/l, a solution of Safranin at a base pH of 10.

The Langmuir, Freundlich, and Temkin isothermal models provided the best matches, with  $R^2$  determination coefficients greater than 0.99. The kinetic study revealed that the pseudo-second order model best describes the adsorption kinetics of Safranin dye by our activated carbon.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Safranin

## ***Résumé***

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEAMM) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. Notre travail avait pour objectif d'éliminer le colorant cationique safranine par l'adsorption sur un charbon actif.

L'étude des facteurs (temps, dose, pH et température), qui ont une influence sur le phénomène d'adsorption, a démontré que les capacités d'adsorption maximales ont été obtenues avec un temps de contact adsorbant /adsorbant de 45min, une dose de charbon actif de 2g/l, une solution de safranine à un pH base de 10.

Les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont fourni les meilleures correspondances, avec des coefficients de détermination  $R^2$  supérieurs à 0,99. L'étude cinétique a révélé que le modèle du pseudo-deuxième ordre décrit le mieux la cinétique d'adsorption du colorant safranine par notre charbon actif.

**Mots-clés :** Adsorption, Charbon actif ; Safranine.

## Liste des abréviations

CA : Charbon actif.

BM : Bleu de méthylène.

Abs : L'absorbance de la solution (nm)

Qe : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Qe (exp) : Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale (mg/g).

Qe (th) : Quantité adsorbée à l'équilibre théorique (mg/g).

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

Qt : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g).

K<sub>1</sub> : Constante de vitesse du premier ordre (min).

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

Kd : Constante d'équilibre.

K<sub>f</sub> : Constante de Freundlich.

K<sub>i</sub> : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg.g<sup>1</sup>.min<sup>-1/2</sup>).

Kl : Constante de Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>).

n : Coefficient de Freundlich.

B : Constante de Temkin a la chaleur d'adsorption (J/mol)

A : Constante de l'isotherme de Temkin (L/g)

C<sub>eq</sub> : Concentration à l'équilibre

br : Fonction de la chaleur d'adsorption

R : Constante des gaz parfait (8.32 J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>).

R<sup>2</sup> : Coefficient de corrélation

## Liste des figures

<b>Figure.I.1.</b> Phénomène d'adsorption.....	06
<b>Figure.I.2.</b> Structure d'un charbon actif.....	11
<b>Figure.I.3.</b> Une feuille de graphène.....	13
<b>Figure.II.1.</b> Formule développée de la safranine.....	25
<b>Figure.II.2.</b> Schéma synoptique des différentes voies d'activation de charbon à partir de biomasses locales.....	27
<b>Figure.III.1.</b> Détermination de point de charge nulle.....	33
<b>Figure.III.2.</b> Représentation graphique de l'indice d'iode et L'indice de Bleu Méthylène de CA.....	34
<b>Figure.III.3.</b> La courbe d'étalonnage de la safranine.....	35
<b>Figure.III.4.</b> Effet du temps sur l'adsorption de la safranine.....	36
<b>Figure.III.5.</b> Effet de la dose sur l'adsorption de la safranine.....	37
<b>Figure.III.6.</b> Effet du pH sur l'adsorption de la safranine.....	38
<b>Figure.III.7.</b> Isotherme d'adsorption de la safranine.....	39
<b>Figure.III.8.</b> Représentation de Langmuir pour l'adsorption de la safranine.....	39
<b>Figure.III.9.</b> Représentation de Freundlich pour l'adsorption de la safranine.....	40
<b>Figure.III.10.</b> Représentation de Temkin pour l'adsorption de la safranine.....	40
<b>Figure.III.11.</b> Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	42
<b>Figure.III.12.</b> Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.....	42
<b>Figure.III.13.</b> Modèle cinétique de diffusion intra particulaire.....	42
<b>Figure.III.14.</b> Etude de l'effet de température sur l'adsorption de la safranine par le charbon actif.....	45

## Liste des tableaux

<b>Tableau.II.1.</b> Propriétés physique et chimiques de la safranine.....	25
<b>Tableau.III.1.</b> Etablissement de la courbe d'étalonnage de la safranine.....	34
<b>Tableau.III.2.</b> Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de la safranine .....	35
<b>Tableau.III.3.</b> L'effet de la dose sur l'adsorption de la safranine.....	36
<b>Tableau.III.4.</b> Etude de l'influence du pH sur l'adsorption de la safranine.....	37
<b>Tableau.III.5.</b> Résultats de l'isotherme d'adsorption de la safranine.....	38
<b>Tableau.III.6.</b> Tableau récapitulatif des constantes des model isotherme.....	41
<b>Tableau.III.7.</b> Etude cinétique de l'adsorption de la safranine.....	41
<b>Tableau.III.8.</b> Tableau récapitulatif des constantes des modèles cinétiques.....	43
<b>Tableau.III.9.</b> Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la safranine par CA.....	44
<b>Tableau.III.10.</b> Tableau récapitulatif des constantes des modèles thermodynamiques.....	45

Sommaire

Remerciement  
Dédicace  
Résumé  
Liste des abréviations  
Liste des figures  
Liste des tableaux

**CHAPITRE I : Etude Bibliographique**

Introduction générale..... 1  
I.1.La Pollution..... 4  
I.2 Les colorants synthétiques ..... 4  
    I.2.1. Définition ..... 4  
    I.2.2. Utilisation et application des colorants ..... 4  
    I.2.3.Toxicité des colorants synthétiques..... 4  
    I.2.4. Méthodes de traitement des rejets liquides ..... 5  
I.3. Généralités sur le phénomène d’adsorption ..... 5  
    I.3.1. Définition générale de l’adsorption ..... 5  
    I.3.2. Différents types d’adsorption ..... 6  
        I.3.2.1. Adsorption physique : ..... 6  
        I.3.2.2.L’adsorption chimique: ..... 6  
    I.3.3. Applications d’adsorption ..... 7  
    I.3.4. Les isothermes d’adsorption..... 7  
        I.3.4.1. les différents modelés d’isotherme d’adsorption ..... 7  
    I.3.5. Cinétiques d’adsorption ..... 9  
I.4.Charbon actif..... 10  
    I.4.1.Définition ..... 10  
    I.4.2 Utilisation du charbon actif ..... 11  
        I.4.2.1.Traitement de l'eau ..... 11  
        I.4.2.2.Traitement des effluents industriels ..... 11  
        I.4.2.3.Récupération des solvants organiques..... 11  
    I.4.3.Fabrication ..... 11  
    I.4.4. Sources du charbon actif ..... 12  
    I.4.5. L’activation ..... 12

I.4.8. Caractérisation des charbons actifs .....	13
I.4.8.1.pH du Point de zéro charge $pH_{pcz}$ .....	13
I.4.8.2.Indice d'iode .....	13
I.4.8.3. Indice de bleu de méthylène.....	14

## **CHAPITRE II : Matériels et Méthodes**

II.1. L'objectif .....	25
II.2.La safranine .....	25
II.3 .Toxicité de la Safranine .....	26
II.4. Matériels et méthodes .....	26
II.4.1.Préparation du charbon actif .....	26
II.4.1.1. Activation chimique par l'acide phosphorique .....	26
II.4.2.Caractérisation du charbon actif .....	27
II.4.2.1.Le pH du point de charge zéro $pH_{PCZ}$ .....	27
II.4.2.2. Indice d'iode .....	28
II.4.2.3.Préparation des solutions .....	28
II.4.2.4.Indice du bleu de méthylène .....	29
II.5.Application à l'adsorption .....	29
II.5.1.Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	29
II.5.2.Etude des paramètres influençant l'adsorption .....	30
II.5.2.1.Effet du temps de contact.....	30
II.5.2.2. Effet de la dose .....	30
II.5.2.3.Effet de pH.....	30
II.5.2.4.Isotherme d'adsorption .....	31
II.5.2.5. Etude cinétique .....	31
II.5.2.6.Etude thermodynamique .....	31

## **CHAPITRE III : Résultats et discussions**

III.1.Caractérisation du charbon actif.....	33
III.1.1.pH du point de charge zéro $pH_{pcz}$ .....	33
III.1.2.Le rendement .....	33
III.1.3.Indice d'Iode et indice de bleu de méthylène .....	33

III.2. La courbe d'étalonnage du safranine .....	34
III. 3.Effet de temps sur l'adsorption .....	35
III.4.l'effet de dose de l'adsorption de la Safranine .....	36
III.5.Effet du pH sur l'adsorption de la Safranine.....	37
III.6. Isotherme d'adsorption de la Safranine.....	38
III.6.1.Modelisation des isothermes d'adsorption .....	39
III.7. Etude cinétique de l'adsorption de la Safranine.....	41
III.8. Etude thermodynamique de l'adsorption de la Safranine .....	44
Conclusion générale .....	53

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industrie et des secteurs domestiques consommant 70% ,22% et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1]. Parmi ces polluants figurent les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé[2], donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration. Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [3].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [4]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant.

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que la teinture du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétique. Ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [5].

Ce mémoire composé de deux chapitres :

- Le premier chapitre présente les principes de base concernant des définitions des colorants, la méthode de traitement choisie l'adsorption et les adsorbants.
- Le deuxième chapitre sera consacré a la partie de matériels et méthodes ou nous développerons les techniques de caractérisation et le protocole de préparation.

- Dans le troisième chapitre nous discuterons les résultats relatifs à l'adsorption de la Safranine par un charbon actif préparé.
- Enfin on termine avec une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

## **I.1.La Pollution**

La pollution, c'est tout ce qui altère notre environnement ou notre santé, habituellement sous forme de substances, mais aussi sous forme d'ondes. La pollution s'attaque à l'air, à l'eau, au sol. La plupart du temps, la pollution des sols et des rivières est d'origine chimique ou biologique. Elle provient des usines, des engrais agricoles, du rejet des eaux usées par les êtres humains [6].

De ce fait, plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques tels que l'ultrafiltration, filtration sur des membranes, la biodégradation microbienne, l'ozonisation et l'oxydation ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels. Néanmoins, beaucoup de ces techniques sont coûteuses, particulièrement lorsqu'elles sont appliquées aux effluents à haut débit [7].

## **I.2 Les colorants synthétiques**

### **I.2.1. Définition**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.

### **I.2.2. Utilisation et application des colorants**

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- Matières plastiques: 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

### **I.2.3. Toxicité des colorants synthétiques**

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'étude sont montré les effets toxiques et/ou carcino-géniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel [8].

### **I.2.4. Méthodes de traitement des rejets liquides**

Pour répondre aux exigences réglementaires, les effluents doivent subir des traitements préalables avant leur rejet dans la nature. Diverses méthodes de traitement sont mises à profit dans ce cas et concernent les techniques de coagulation, floculation, précipitation, filtration, adsorption, percolation et celle de l'extraction. Beaucoup de travaux scientifiques s'intègrent dans le cadre du développement durable qui consiste entre autres en l'usage de biosorbants disponibles et non coûteux. Ceci permet d'inviter les producteurs de pollution de l'eau à l'utilisation de ces procédés dans le traitement de leurs effluents.

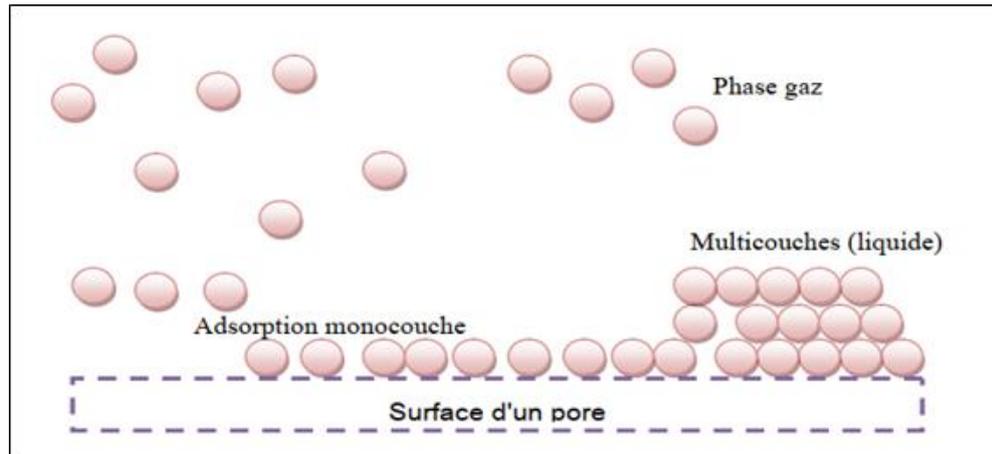
Après leur utilisation humaine ou industrielle, ou leur pollution accidentelle, les rejets liquides pollués doivent être collectés et épurés avant leur rejet dans l'exutoire naturel. Celui-ci doit parfois aussi être redimensionné pour recevoir ces débits. Ce sont donc d'autres stations de traitement ou d'épuration qui doivent être réalisées. Dessablage, filtration, coagulation, aspersion, traitements biologiques, sont les étapes successives du traitement. Elles nécessitent des bassins souvent de grandes dimensions, équipés de grilles, de pompes, d'installations d'insufflation, etc, et sont complétées par des bassins de stockage des boues [9].

### **I.3. Généralités sur le phénomène d'adsorption**

#### **I.3.1. Définition générale de l'adsorption**

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (liquide ou gaz) (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant). Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique.



**Figure I.1.** Phénomène d'adsorption[10]

### **I.3.2. Différents types d'adsorption**

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption ; adsorption physique et adsorption chimique [11].

#### **I.3.2.1. Adsorption physique :**

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ❖ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ❖ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- ❖ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température.

#### **I.3.2.2. L'adsorption chimique:**

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [12].

### I.3.3. Applications d'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [13] :

- ❖ Séchage
- ❖ Traitement des huiles
- ❖ Traitement des gaz
- ❖ Industrie textile
- ❖ Décoloration et traitement des eaux

### I.3.4. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour désigner le mécanisme d'adsorption et pour la détermination de la capacité d'adsorption des adsorbats sur l'adsorbant. Pour trouver le modèle qui décrit notre système, nous avons testé les modèles suivants : Langmuir ; Freundlich et Temkin. Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée  $x/m$  (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration  $C_e$  (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ( $x/m = f(C_e)$ ), à une température donnée.

#### I.3.4.1. Les différents modèles d'isotherme d'adsorption

##### I.3.4.1.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir le plus ancien, a été proposée par le chimiste et physicien américain Irving Langmuir en 1918. Il suppose que l'adsorption se déroule sur la surface homogène de l'adsorbant et qu'elle est monocouche. Il n'y a pas d'interactions adsorbat-adsorbat. L'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{kb C_{eq}}{1 + C_{eq}} \quad (1)$$

Après arrangement, l'équation devient :

$$\frac{C_{eq}}{Q_e} = \frac{1}{Kb} + \frac{C_{eq}}{b} \quad (2)$$

Avec

- $Q_e$ : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en mg/g
- $C_{eq}$  : la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en mg/L
- $b=Q_{max}$  : la Capacité maximale d'adsorption en mg/g

- $k$  : constante de Langmuir lié à l'énergie en L/mg

#### I.3.4.1.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich proposé en 1926 par un chimiste Allemand Herbert Freundlich, suppose que l'adsorption est multicouche et que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Elle est décrite par l'équation empirique suivante :

$$Q_t = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Après linéarisation, l'équation devient :

$$\log Q_t = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (4)$$

- $C_{eq}$  : la concentration à l'équilibre de la substance adsorbée en mg/L
- $K_f$  : la constante d'équilibre d'adsorption de Freundlich mg/g
- $n$  : intensité d'adsorption
- $K_f$  et  $n$  sont des constantes expérimentales positives qui sont en fonction de la température, la nature de l'adsorbant et l'adsorbat. La valeur de  $n$  est généralement supérieure à un et le rapport  $1/n$  est comprise entre 0 et 1. Elle indique que l'adsorption est favorable.

#### I.3.4.3. Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule [14]:

$$q_e = B \ln(A C_{eq}) \quad (5)$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_{eq} \quad (6)$$

Où :  $B = R_T/b_T$

Avec

- $B$  : constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol),
- $A$  : constante de l'isotherme de Temkin (L/g),
- $R$  : constante des gaz parfaits (J/mol K),

- T : température (K),
- $C_{eq}$  : concentration à l'équilibre (mg/L),
- $b_T$  : fonction de la chaleur d'adsorption

### I.3.5. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est importante du point de vue qu'elle contrôle l'efficacité du processus. La caractérisation de la surface de l'adsorbant est un facteur essentiel qui affecte le taux des paramètres et la résistance à la diffusion joue également un rôle vital dans le colorant bleu direct 71 a été déterminée par les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et de diffusion interarticulaire [15].

#### I.3.5.1. Modèle cinétique

##### I.3.5.1.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Elle est exprimée par l'équation de Lagergren suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (7)$$

Après intégration de 0 à t temps, l'équation devient :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (8)$$

Avec

- $Q_e$  : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre
- $Q_t$  : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l' instant t
- t : le temps de contact en minutes
- $K_1$  : constante de vitesse du pseudo premier ordre.

##### I.3.5.1.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle est décrit par une équation de Blanchard suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(Q_e - Q_t) \quad (9)$$

Après intégration et la linéarisation, l'équation devient

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (10)$$

Avec

- $Q_e$  : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
- $Q_t$  : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant  $t$  (mg/g)
- $t$  : le temps de contact en minutes
- $K_2$  : constante de vitesse du second ordre

### I.3.5.1.3. Diffusion intra particule

Ce modèle est décrit par une équation de Weber et Morris suivante :

$$Q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (11)$$

Avec

- $Q_t$  : 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.
- $K_i$  : constante de vitesse de diffusion dans les pores Particulaire.

## I.4. Charbon actif

### I.4.1. Définition

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de  $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [16].



Figure I.2. Structure d'un charbon actif [17] .

## I.4.2 Utilisation du charbon actif

### I.4.2.1. Traitement de l'eau

Aux Etats-Unis et en Europe, où les normes appliquées à l'eau potable sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriées par les cours d'eau [18].

### I.4.2.2. Traitement des effluents industriels

Le charbon actif est utilisé comme un traitement tertiaire dans l'épuration des eaux résiduaires industrielles avant leurs évacuations dans le milieu naturel. Les industries concernées sont surtout celle du textile, des détergents et tensioactifs et des pesticides [19].

### I.4.2.3. Récupération des solvants organiques

Les installations d'adsorption présentent deux avantages majeurs à savoir la purification de gaz d'émission chargés de solvants et la récupération du Solvant très onéreux [19].

## I.4.3. Fabrication

Le charbon actif est fabriqué à partir de différentes sources à haute teneur en carbone, principalement les charbons (anthracite, lignite, bitumineux) et les végétaux ligneux riches en fibres celluloseuses comme le bois et les coquilles de noix de coco. Il y a généralement deux étapes : la thermolyse des matériaux de départ à basse température, puis une activation du carbone à haute température. Le contenu volatil est brûlé, conduisant à un carbone présentant une structure caverneuse avec des grands canaux à l'origine d'une forte porosité et une grande surface

spécifique (figure 1). Les deux principales techniques d'activation utilisées sont l'activation chimique et l'activation à la vapeur [20].

#### **I.4.4. Sources du charbon actif**

Le charbon actif est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique et inorganique, qu'ils soient d'origine animale, végétale ou minérale, tels que les matières bitumineuses et le lignite, la cellulose le marc de café. La tourbe, le bois, les coques, les résines et les pneus automobiles usagés.

L'origine végétale est la plus prisée, car un grand nombre de sous-produits agricoles sont utilisés actuellement pour la fabrication des charbons actifs. Parmi les plus courantes et rentables commercialement : les coques de noix, les noyaux de fruit, d'olives, de pecan et les coques d'amandes. On peut aussi compter les grains d'haricots et de coton, l'épi de maïs, cosse de riz. Il en est de même Pour le sucre qui est source d'un charbon actif de grande pureté ainsi que beaucoup d'espèce d'arbres et de plantes.

#### **I.4.5. L'activation**

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique [21].

##### **I.4.5.1. Activation physique**

Elle consiste en une activation poussée avec un agent oxydant gazeux tel que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou un mélange des deux à haute température (450- 1000°C). En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon obtenu peut changer, par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges.

A basse température l'activation conduit à une distribution homogène des tailles des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, le procédé conduit à une perte d'homogénéité de la porosité. En conclusion, cette étape conduit à l'ouverture des pores et à une très grande surface spécifique [22].

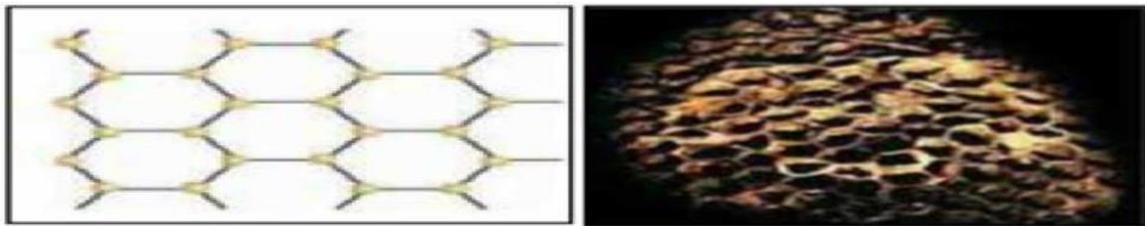
##### **I.4.5.2. Activation chimique**

Contrairement à l'activation physique, la carbonisation et l'activation peuvent être effectuées simultanément. L'activation chimique consiste à imprégner le précurseur par des agents oxydants tels que :

$\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ , etc. Ensuite le charbon est calciné à une température comprise entre 400 et 600°C. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [22].

#### I.4.6. Structure poreuse d'un charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques.



**Figure.I.3.** Une feuille de graphène [23].

#### I.4.7. Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores il s'agit de [22]:

- ❖ Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- ❖ Mesopores : largeur entre 2 nm et 50 nm.
- ❖ Macropores : largeur supérieure à 50 nm.

#### I.4.8. Caractérisation des charbons actifs

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

##### I.4.8.1. pH du Point de zéro charge $\text{pH}_{\text{pzc}}$

C'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle.

##### I.4.8.2. Indice d'iode

L'indice d'iode est la masse de l'iode (mg d' $\text{I}_2$ ) adsorbé par un gramme de charbon actif, 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 faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface de  $4,4 \text{ Å}^2$ , ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs parce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores) [24].

#### **I.4.8.3. Indice de bleu de méthylène**

L'indice de bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé 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 idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et méso poreux. La surface occupée par une molécule de bleu de méthylène est de  $130 \text{ Å}^2$  [25].

# **Chapitre II**

## **Matériels et Méthodes**

## II.1. Objectif

Le but de cette étude est d'utiliser un charbon actif préparé au laboratoire à partir d'une plante sauvage qui est les roseaux dans la dépollution des eaux et essentiellement dans l'élimination d'un colorant cationique qui est la safranine.

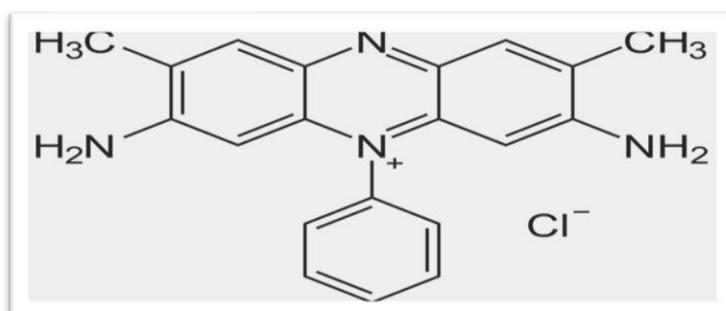
## II.2. La safranine

La safranine est un colorant synthétique de la famille des azines. Elle est couramment utilisée en histologie et en microbiologie pour colorer les cellules et les tissus. En histologie, la safranine est souvent utilisée comme contre-colorant, après la coloration principale avec l'hématoxyline, dans la technique de coloration de Gram, permettant ainsi de différencier les bactéries Gram-positives des bactéries Gram-négatives. Les bactéries Gram-négatives prenant une teinte rouge à cause de la safranine, tandis que les bactéries Gram-positives apparaissent violettes ou bleues.

Les caractéristiques physico-chimiques de notre adsorbat, sont regroupées dans le tableau II.1 sa forme développée est donnée sur la figure II .1.

**Tableau.II.1.** Propriétés physico-chimiques de la Safranine

Propriétés	Safranine
Formule brute	$C_{20}H_{19}CLN_4$
La masse molaire	350,85 g/mol
Etat physique	Solide
Aspect	Rouge foncé
Odeur	Inodeur
Solubilité	50g/L a 20°C
Absorbance maximale	520 nm



**Figure .II.1.**Formule développée de la Safranine[26].

### II.3. Toxicité de la Safranine

- Inhalation : peut provoquer une irritation des voies respiratoires. Les symptômes peuvent inclure toux, maux de gorge, et difficulté à respirer.
- Contact avec la peau : peut causer une irritation cutanée. Il est conseillé d'éviter tout contact prolongé ou répété avec la peau.
- Contact avec les yeux : peut provoquer une irritation des yeux entraînant des rougeurs et des douleurs.
- Ingestion : l'ingestion de la Safranine peut être nocive. Elle peut causer des troubles gastro-intestinaux tels que des douleurs abdominales, des nausées, des vomissements.

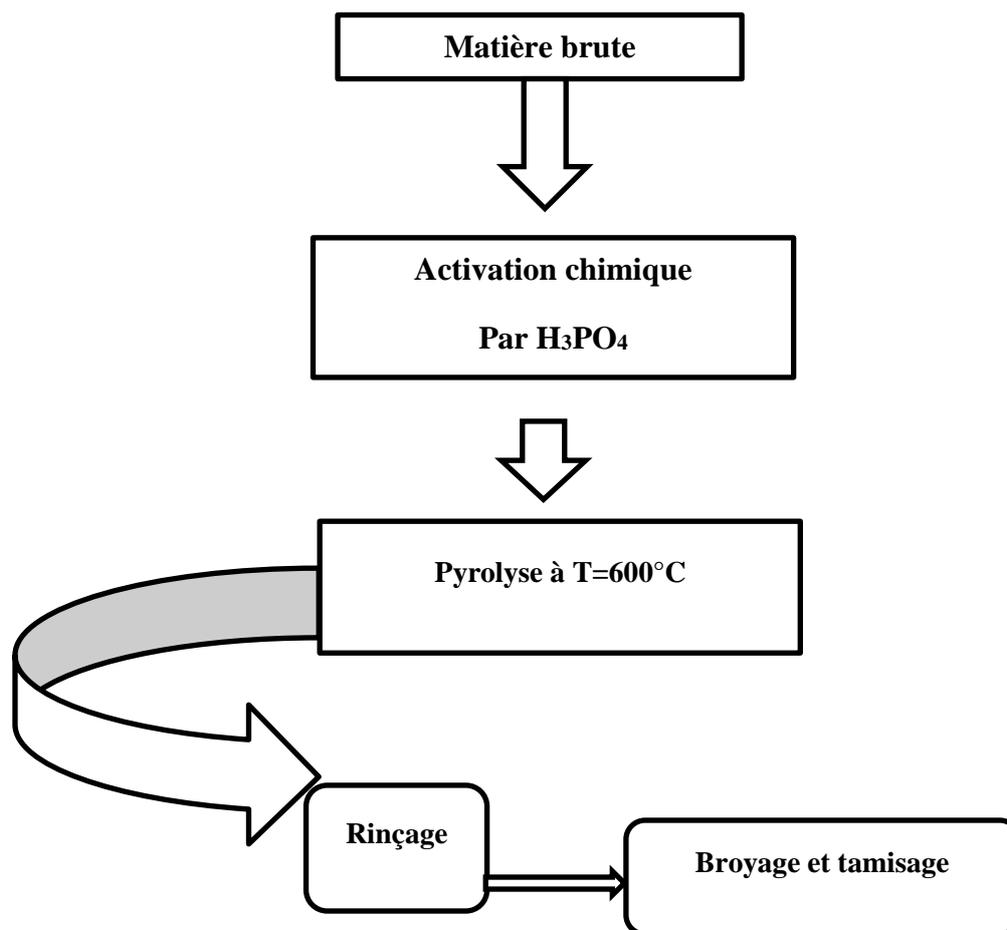
### II.4. Matériels et méthodes

#### II.4.1. Préparation du charbon actif

La plante sauvage a été récoltée à la proximité d'oued Chélif dans la région de Mostaganem, ensuite lavée avec l'eau distillée, séchée à 80°C pendant une nuit, puis broyée dans un broyeur à boulets de type Cros chop Viersen à 90 tours par minute et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains, tamisée pour obtenir des particules dont le diamètre situe entre 0,5 et 1 mm. Elle est testée préalablement, ensuite soumise à diverses méthodes d'activation pour améliorer leur potentiel d'adsorption.

##### II.4.1.1. Activation chimique par l'acide phosphorique

Le matériau a été imprégné dans un agent déshydratant qui est l'acide phosphorique de concentration massique 20%, pendant 24 heures à une température ambiante. Cette imprégnation est suivie d'une filtration. Après séchage, le matériau est pyrolysé à une température 600°C pendant un temps suffisant puis lavés avec l'HCl (0,1N) suivis de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif.



**Figure II.2.** Schéma synoptique des différentes voies d'activation de charbon à partir de biomasses locales[27] .

## II.4.2. Caractérisation du charbon actif

### II.4.2.1. Le pH du point de charge zéro $pH_{PCZ}$

Le  $pH_{PCZ}$  est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. Une masse de 0.1 mg de chaque adsorbant a été introduite dans un volume de 50ml de solution aqueuse de NaCl de concentration 0,01 mol/l et le pH a été ajusté à des valeurs initiales successives entre 2 et 12. Les suspensions ont été agitées durant 48h et le pH final a été mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le  $pH_{PCZ}$  est déterminé à la valeur pour laquelle le pH final est égal au pH initial.

### II.4.2.2. Indice d'iode

L'indice d'Iode fournit une indication sur la microporosité du charbon actif. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbés par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0,02N.

### II.4.2.3. Préparation des solutions

Préparer une solution d'iode avec une concentration de 0,1 N. Peser 19,1 g d'iodure de potassium cristallisé et dissoudre le moins possible dans l'eau. Peser ensuite 12,69 g d'iode sublimé, l'ajouter à l'iodure de potassium dans la fiole jaugée, couvrir le flacon et agiter jusqu'à dissolution complète de l'iode. Ajouter ensuite de l'eau distillée jusqu'au repère (1 L). Enfin, placez la solution dans l'obscurité avant utilisation.

Pour préparer une solution 0,1 N de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ajouter 24,817 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. Ajouter une petite quantité d'eau distillée jusqu'à dissolution du thiosulfate, puis compléter jusqu'au trait de jauge et agiter rigoureusement.

#### ◆ Détermination de l'indice d'Iode

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

- ◆ Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5%,
- ◆ Une solution d'iode 0,1 N fraîchement préparée,
- ◆ Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N,
- ◆ Amidon
- ◆ Peser 0,2g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3h, le transposer dans un flacon, ajouter 10 mL de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 mL de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 mL du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50mL du filtrat dans un Erlenmeyer propre, titrer avec  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 mL d'amidon et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume final de thiosulfate ajouté  $V_1$ .

L'indice d'iode sera donc, déterminé par la relation suivante :

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{[(V_2 - V_1) \times N \times 126,93]}{m} \quad (12)$$

- m : la masse de charbon actif (g).
- N : normalité de thiosulfate (N).
- V<sub>2</sub> : le volume de thiosulfate pour le titrage à blanc (mL).
- V<sub>1</sub> : le volume de thiosulfate après adsorption (mL).

#### II.4.2.4. Indice du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes.

##### II.4.2.4.1. Détermination de l'Indice de bleu de méthylène

Pour déterminer l'indice de BM, une masse de 0,1 g de chaque charbon actif étudié est agitée avec 25 ml de solution de bleu de méthylène à une concentration de 1200 mg /L, le mélange est agité pendant 30 min.

La valeur de l'indice de BM est calculée par la relation suivante :

$$\text{Indice de BM (mg/g)} = \frac{(1200 - C_{eq}) \times V}{m \times 100} \quad (13)$$

- m : la masse du charbon actif (0,1g).
- V : le volume de solution (25mL).
- C<sub>eq</sub> : la concentration du bleu de méthylène à l'équilibre.

##### II.4.2.4.2. Rendement d'activation

Le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu (m<sub>1</sub>) à celui de la matière sèche (m<sub>0</sub>).

$$\text{Rendement} = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (14)$$

## II.5. Application à l'adsorption

### II.5.1. Etablissement de la 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 300mg /L, de cette solution toute une gamme de solutions de concentration bien déterminée a été préparée par dilution avec l'eau distillée dans des fioles de 50 ml et ensuite analysée par spectrophotométrie à une longueur d'onde 520 nm afin de déterminer leurs absorbances qui nous permettra d'établir la courbe d'étalonnage du colorants.

- **Préparation de la solution mère (SM I)**

Une solution mère est préparée en dissolvant 0,5 g de la safranine dans de l'eau distillé dans une fiole de 500 ml, ce qui correspond à une concentration de 1000 mg/l.

- **Préparation de solution filles**

A partir de la solution mère (SM II), des échantillons étalons avec des concentrations allant de 1 à 12 mg/l ont été préparés.

## **II.5.2. Etude des paramètres influençant l'adsorption**

Les paramètres d'adsorption le temps de contact, la dose de l'adsorbant, et le pH de la solution a été étudié ; Les essais d'adsorption ont été réalisés en système batch.

### **II.5.2.1. Effet du temps de contact**

Afin d'étudier l'effet de temps qu'il faut pour que l'équilibre d'adsorption de safranine sur le charbon actif soit atteint, nous avons suivi ces étapes : dans une série de béchers, nous avons introduit 0,05 g de charbon actif dans un volume de 25 ml de la safranine à deux concentrations 200, 300 et 400mg/l. L'ensemble est agité pendant un intervalle de temps de 15 à 60 minutes. La séparation a été effectuée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse, pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles de la safranine ont été déterminées.

### **II.5.2.2. Effet de la dose**

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contenant 25mL de la solution de safranine successivement on a introduit différentes masses 0,0125 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,075 et 0,01 g de charbon actif, L'ensemble est agité séparément pendant un temps de contact déterminé précédemment. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

### **II.5.2.3. Effet de pH**

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux, Le potentiel de charges de surface des adsorbants, le comportement de l'adsorbant et le mécanisme d'interaction entre le colorant et l'adsorbant utilisé changent selon le pH de la solution.

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 25 ml de solution de safranine de concentration connue ajustée à l'un des pH, dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentration (0,1 N) auxquelles nous avons ajouté une masse optimale. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

#### II.5.2.4. Isotherme d'adsorption

Dans une série de béchers on a introduit successivement 0,05g de charbon actif avec 25ml de safranine de concentration initiale  $C_0$  allant de 500 à 1000 (mg /L), le mélange est agité pendant un temps de contact de 45 minutes, puis filtré et analysé. La quantité adsorbée  $Q_t$  est déterminée par l'équation suivante :

$$Q_t = [(C_0 - C_e)/m \times 1000]. V \quad (15)$$

#### II.5.2.5. Etude cinétique

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption, des expériences d'adsorption ont été réalisées à un pH déterminé avec des concentrations de polluant étudiés fixes. Un volume de 25 ml de solution est mis en contact avec la dose optimale et on fait alors varier le temps de contact (5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 30 40 ; 45 et 60 minutes).

#### II.5.2.6. Etude thermodynamique

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du polluant par le charbon actif, des flacons contenant 25 ml de solution de safranine de concentration et de pH connus ont été préparés. A chaque flacon nous avons ajouté 0.05 g de charbon actif.

Ensuite, les flacons ont été placés dans un bain-marie équipé d'un thermostat permettant de régler la température à 25, 30, 35 et 40°C respectivement. Pendant une période de 45minutes, les échantillons ont été agités, puis centrifugés et analysés par spectrophotométrie.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

### III.1. Caractérisation du charbon actif

#### III.1.1. pH du point de charge zéro $pH_{pcz}$

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend frottement du pH de la solution ainsi que du  $pH_{pcz}$  de la surface de l'adsorbant utilisé.

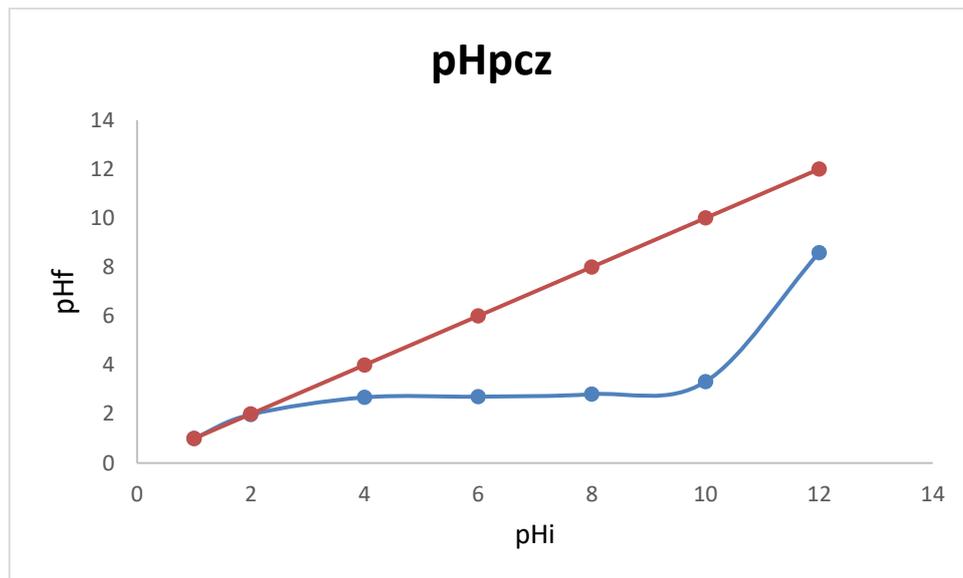


Figure.III.1. Détermination de point de charge nulle

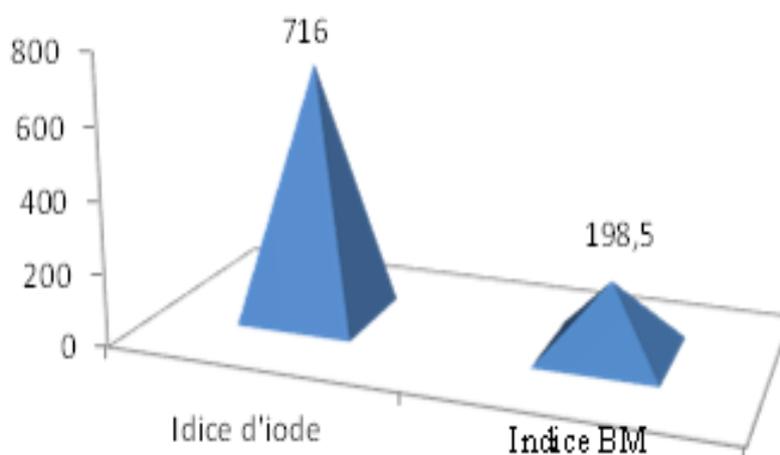
D'après la figure III.1 le  $pH_{pcz}$  est de 2. Aux valeurs de  $pH > pH_{pcz}$  la surface devient chargée négativement donc l'adsorption de colorant basique la Safranine est favorable.

#### III.1.2. Le rendement

La température de la pyrolyse  $600^{\circ}\text{C}$  pendant 3h responsable de la perte de masse de la biomasse s'accompagnant par un dégagement d'une grande quantité de matières volatiles, diminuant considérablement ainsi la quantité du charbon actif ce qui traduit par un rendement de 41,1%.

#### III.1.3. Indice d'Iode et indice de bleu de méthylène

La figure ci-dessous présente les résultats de l'indice d'iode et l'indice de Bleu Méthylène



**Figure.III.2.** Représentation graphique de l'indice d'iode et l'indice de Bleu Méthylène de CA

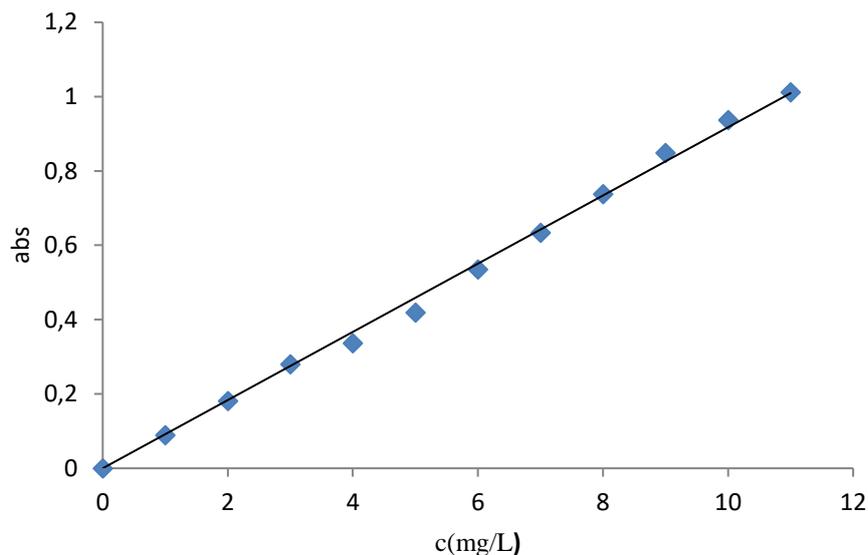
D'après cette figure, on remarque que la valeur d'indice d'iode et d'indice de BM sont de 716mg/g et 198.5mg/g respectivement. Ces résultats signifient que notre charbon actif est caractérisé par une bonne microporosité selon l'indice d'iode et une acceptable mesoporosité selon l'indice de BM.

### III.2. La courbe d'étalonnage de la safranine

Les absorbances des solutions de la safranine précédemment préparées sont mesurées à 520 nm. Le tableau III.1 illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure III.3 :

**Tableau.III.1.** Etablissement de la courbe d'étalonnage de la safranine

C(mg/l)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Abs	0	0,09	0,18	0,28	0,34	0,42	0,54	0,63	0,74	0,85	0,94	1,01	1,14



**Figure.III.3.** La courbe d'étalonnage de la safranine

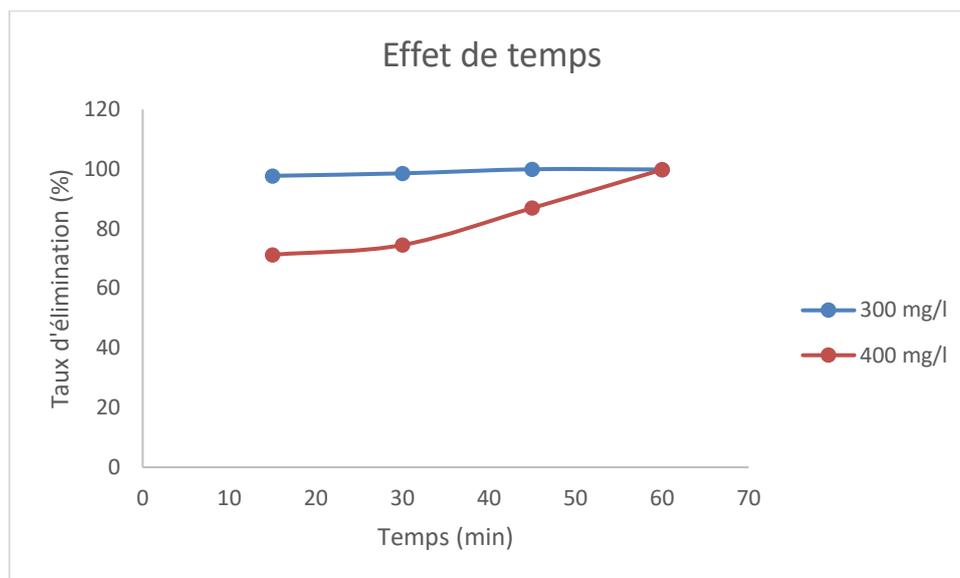
L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration de la safranine est  $A = 0,0918 C$ , avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,99$  ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire.

### III. 3. Effet de temps sur l'adsorption

Les résultats de l'étude de l'effet du temps sur l'élimination de la Safranine sont mentionnés dans le tableau III.2 et représentés graphiquement sur la figure III.4

**Tableau.III.2.** Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de la Safranine

$C_0$ (mg/L)	Temps (min)	15	30	45	60
200	$C_{eq}$ (mg/L)	6,81	4,02	0,21	0,42
	Taux (%)	97,73	98,66	99,93	99,86
300	$C_{eq}$ (mg/L)	0,49	0,73	0,31	0,15
	Taux (%)	99,75	99,64	99,85	99,92



**Figure.III.4.** Effet du temps sur l'adsorption de la Safranine

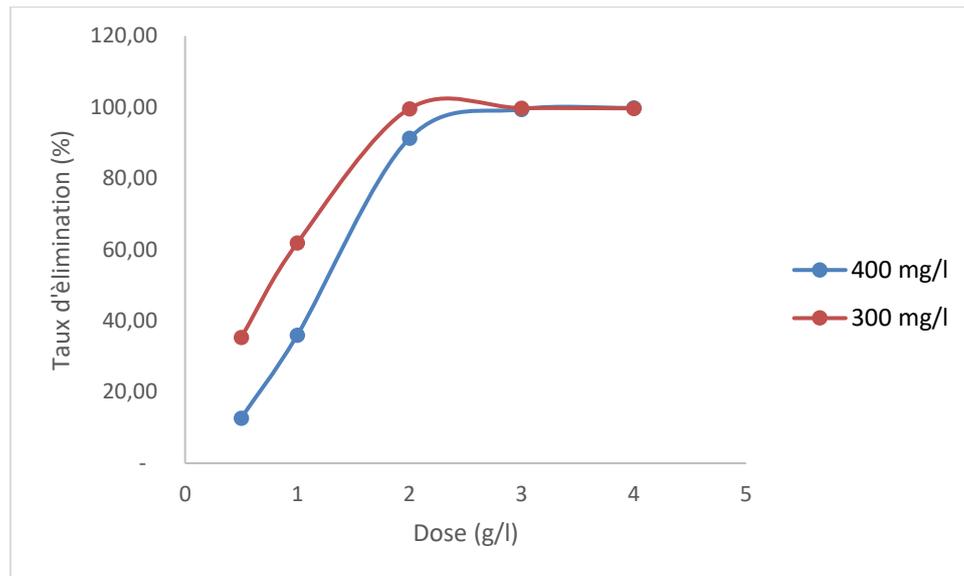
On remarque que le taux d'adsorption augmente avec le temps jusqu'à atteindre la saturation, on observe une stabilité pour les deux concentrations 200 et 300 mg/ à partir de 45 minutes, qui est le temps d'équilibre de l'adsorption.

#### III.4.l'effet de dose de l'adsorption de la Safranine

Les résultats de l'effet de la dose sur l'adsorption de la Safranine ( $C_0=300$  et  $400$  mg/L) par le CA indiqué dans le tableau ci-dessous :

**Tableau.III.3.** Effet de la dose sur l'adsorption de la Safranine

$C_0$ (mg/L)	La dose (g/L)	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,1
300	$C_{eq}$ (mg/L)	193,90	114,38	1,18	0,68	1,01
	Taux d'élimination (%)	35,37	61,87	99,61	99,77	99,66
400	$C_{eq}$ (mg/L)	349,13	255,99	34,86	2,34	0,70
	Taux d'élimination (%)	12,72	36,00	91,29	99,41	99,83



**Figure.III.5.** Effet de la dose sur l'adsorption de la Safranine

La figure III.5 montrent que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant jusqu'à atteindre un palier d'équilibre.

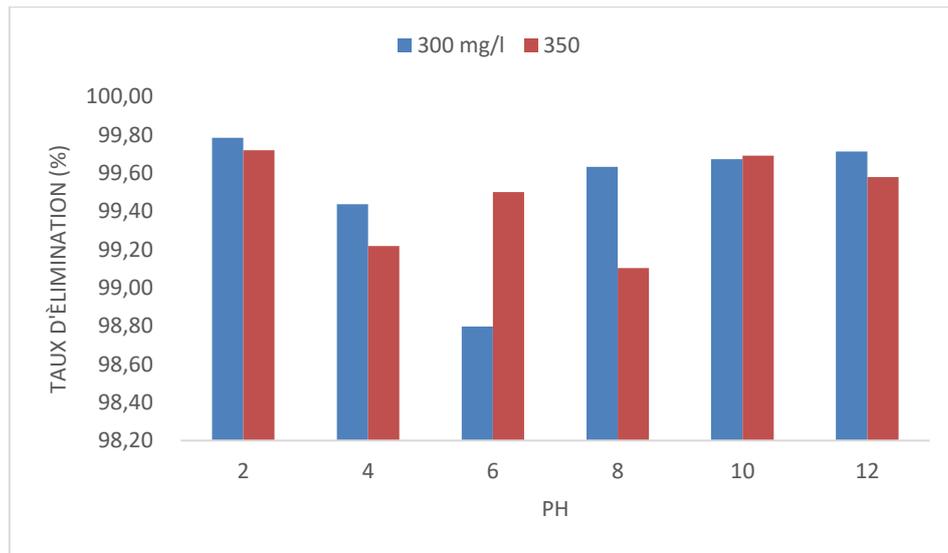
La dose optimale pour l'adsorption du colorant étudié 2g/L.

### III.5. Effet du pH sur l'adsorption de la Safranine

Les résultats de l'adsorption de la Safranine en fonction de pH sont représentés dans le tableau III.5 et représentés graphiquement sur la figure III.6

**Tableau.III.4.** Etude de l'influence du pH sur l'adsorption de la Safranine

$C_0$ (mg/L)	pH	2	4	6	8	10
300	$C_{eq}$ (mg/L)	0,64	1,69	3,61	1,10	0,98
	Taux élimination (%)	99,79	99,44	98,80	99,63	99,67
350	$C_{eq}$ (mg/L)	0,98	2,73	1,74	3,14	1,08
	Taux élimination (%)	99,72	99,22	99,50	99,10	99,69



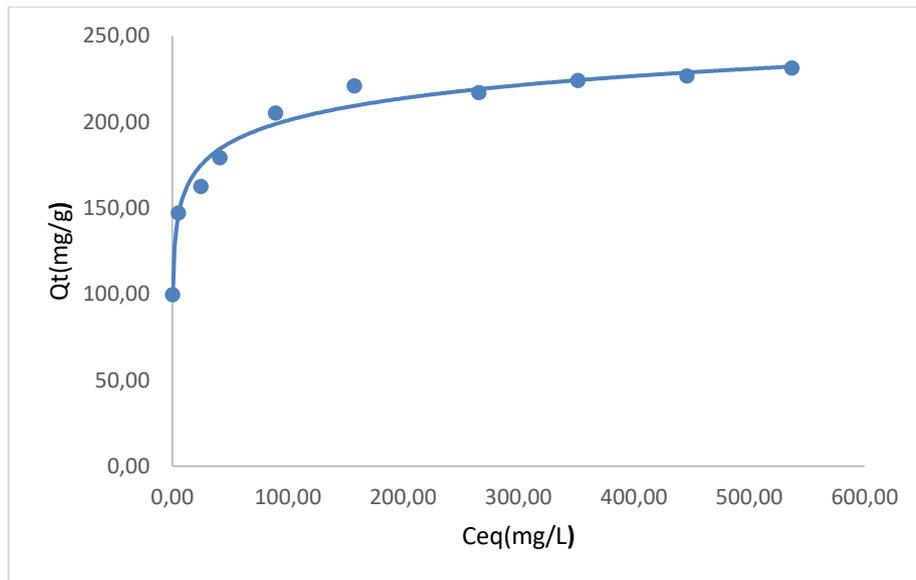
**Figure.III.6.** Effet de pH sur l’adsorption de la Safranine

D’après la figure III.6 on remarque que le taux d’élimination en fonction de pH de solution varié 99,79 % et 99,67 % ; 99,72% et 99,69%, on remarque que le pH n’a pas une grande influence sur la quantité adsorbée de la Safranine sur notre charbon actif, et par conséquent sur le taux d’élimination, donc le pH optimal est 10.

**III.6. Isotherme d’adsorption de la Safranine.**

**Tableau.III.5.** Résultats de l’isotherme d’adsorption de la Safranine par CA

$C_0$ (mg/L)	200	300	350	400	500	600	650	700	800	900	1000
$C_{eq}$ (mg/L)	0,37	5,40	24,89	41,20	89,40	157,88	166,3	265,76	351,63	446,20	536,96
$Q_t$ (mg/g)	99,82	147,30	162,55	179,40	205,30	221,06	241,98	217,12	224,18	226,90	231,52
$C_{eq}/Q_t$ (g/L)	0,00	0,04	0,15	0,23	0,44	0,71	0,69	1,22	1,57	1,97	2,32
$\ln(C_{eq})$	-1,00	1,69	3,21	3,72	4,49	5,06	5,11	5,58	5,86	6,10	6,29
$\log Q_t$	2,00	2,17	2,21	2,25	2,31	2,34	2,38	2,34	2,35	2,36	2,36

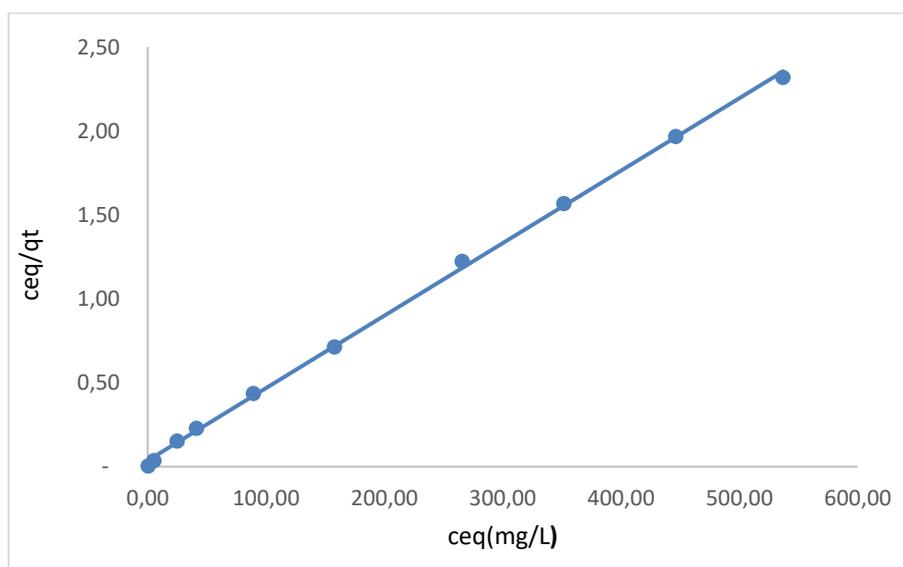


**Figure III.7.** Isotherme d'adsorption de la Safranine

La courbe d'isotherme d'adsorption de la Safranine montre une augmentation de la quantité de colorant adsorbé avec la concentration à l'équilibre. La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Elle croît ensuite progressivement jusqu'à atteindre un palier l'équilibre.

### III.6.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats de modélisation de l'isotherme d'adsorption de la safranine, selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, sont présentées dans les figures se dissous :



**Figure III.8.** Représentation de Langmuir pour l'adsorption de la Safranine

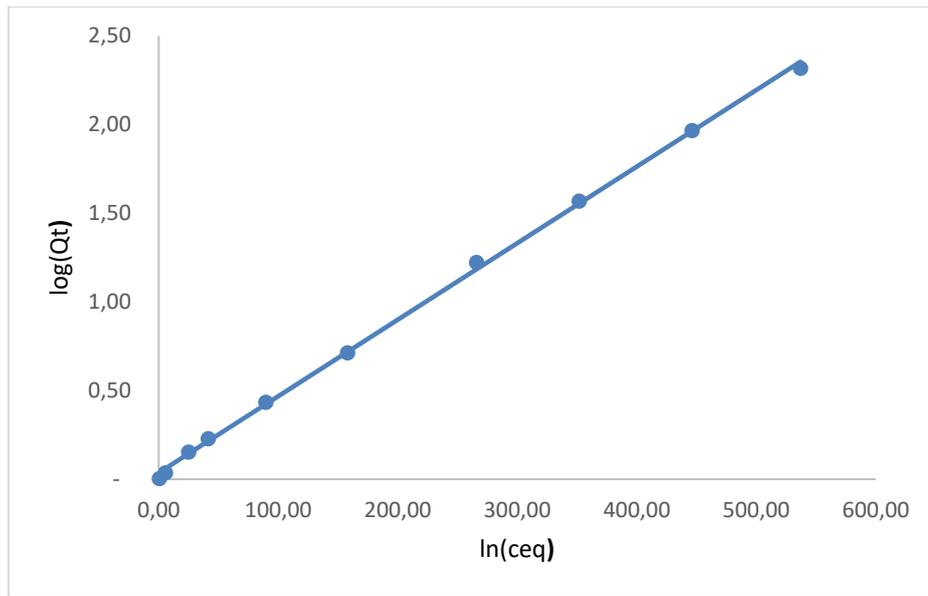


Figure III.9. Isotherme d'adsorption de la Safranine selon le modèle de Freundlich

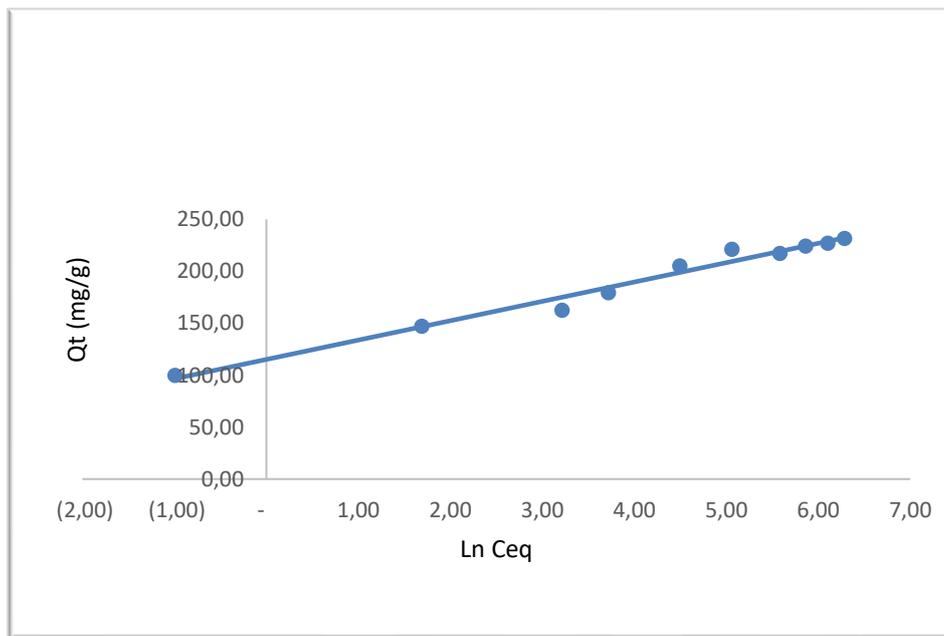


Figure.III.10. Représentation de Temkin pour l'adsorption de la Safranine

**Tableau .III.6.**Tableau récapitulatif des constantes des model isotherme

Modèle	Paramètres	
Langmuir	$Q_m(\text{mg/g})$	232,56
	$K_1$	33,89
	$R^2$	0,99
Freundlich	$K_f$	0,919
	n	232,56
	1/n	0,0042
	$R^2$	0,99
Temkin	A	547,32
	B	18,26
	$R^2$	0,98

D'après les valeurs des coefficients de détermination indiqué dans le tableau ci-dessous, nous pouvons conclure que les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin linéarisés sont les plus adaptés à nos résultats expérimentaux. Concernant l'équation de Langmuir, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite permettent de déterminer la capacité maximale d'adsorption ( $Q_m$ ) ainsi que la constante  $K_1$ . Quand à l'équation de Freundlich, la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer les valeurs de n et  $K_f$ , l'équation de Temkin, la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer les valeurs de A et B.

### III.7. Etude cinétique de l'adsorption de la Safranine

Les résultats de la cinétique de l'adsorption de la Safranine sont représentés dans le tableau III.8 et représentées graphiquement sur les figures suivantes: III.11, III.12, III.13

**Tableau III.7.** Étude cinétique de l'adsorption de la Safranine

$C_o$ (mg/L)	Temps (min)	5	10	15	20	30	40	45
200	$Q_t$ (mg/g)	99,21	99,40	99,56	99,64	99,74	99,73	99,80
	$C_{eq}$ (mg/L)	1,58	1,22	0,88	0,73	0,52	0,54	0,39
	Log (Qe- $Q_t$ )	-0,23	-0,39	-0,62	-0,78	-1,22	-1,14	/
	$t/Q_t$ (min.g/mg)	0,05	0,1	0,15	0,20	0,30	0,40	0,45
300	$Q_t$ (mg/g)	130,27	138,21	140,05	144,35	146,97	148,20	148,49
	$C_{eq}$ (mg/L)	39,46	23,59	19,89	11,30	6,05	3,61	3,02
	Log (Qe- $Q_t$ )	1,26	1,01	0,93	0,62	0,18	0,53	/
	$t/Q_t$ (min.g/mg)	0,04	0,07	0,11	0,14	0,20	0,27	0,30

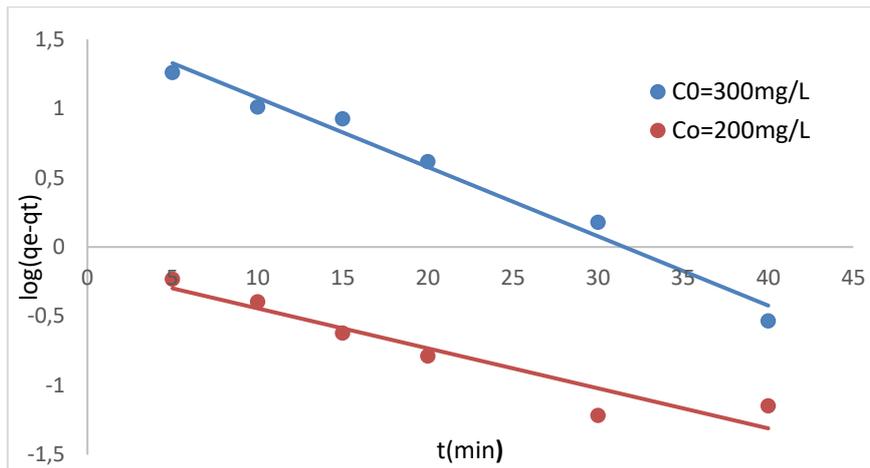


Figure.III.11. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

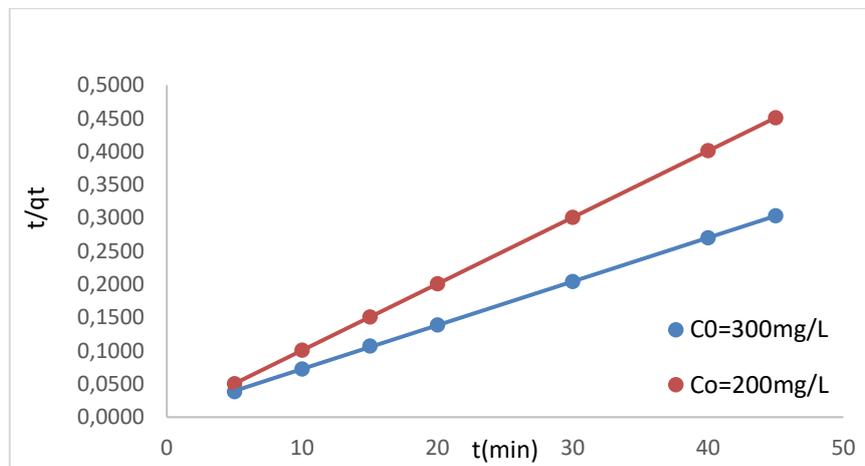


Figure. III.12. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

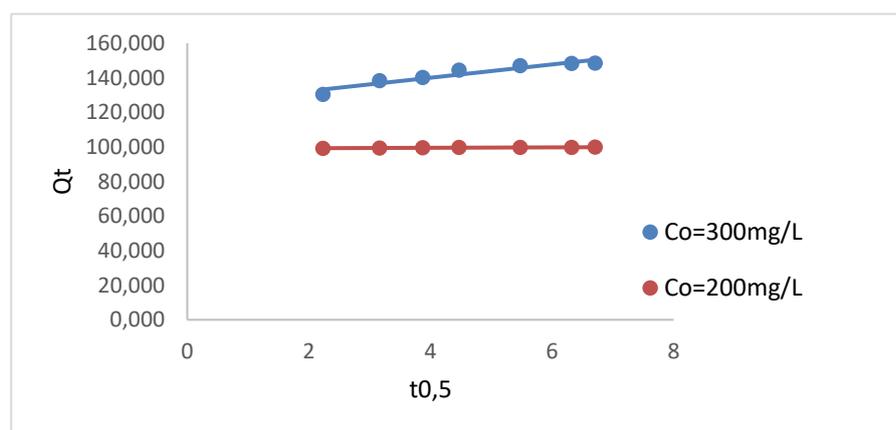


Figure.III.13. Modèle cinétique de diffusion intra particulaire

**Tableau.III.8.** Tableau récapitulatif des constantes des model cinétique

Paramètres	Résultats	
$C_0(\text{mg/L})$	200	300
Pseudo 1 <sup>ère</sup> ordre		
$Q_e(\text{exp})(\text{mg/g})$	99,80	148,49
$Q_e(\text{calc})(\text{mg/g})$	1,43	0,026
$k_1(\text{min}^{-1})$	- 0,066	0,115
$R^2$	0,903	0,9802
Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre		
$Q_e(\text{calc})(\text{mg/g})$	100	151,51
$K_2(\text{g/mg min})$	0,25	0,0066
$R^2$	1	0,9999
Diffusion Intra particulaire		
$K_i(\text{mg/g min}^{1/2})$	0,1226	3,8444
$C(\text{mg/g})$	99,017	124,65
$R^2$	0,9118	0,9121

Pour l'étude cinétique pseudo-premier ordre, les valeurs de coefficient de corrélations  $R^2$  sont supérieures à 0.9 mais les deux valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et calculé sont largement différentes, ce qui élimine le modèle du pseudo premier ordre.

L'étude cinétique pseudo-deuxième ordre appliqué à cette étude. On remarque que les valeurs des coefficients de corrélations  $R^2$  sont égales à 1 on remarque aussi que les deux valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et graphique sont très proches et par conséquent on peut conclure que l'adsorption de la Safranine est régie par une cinétique du deuxième ordre.

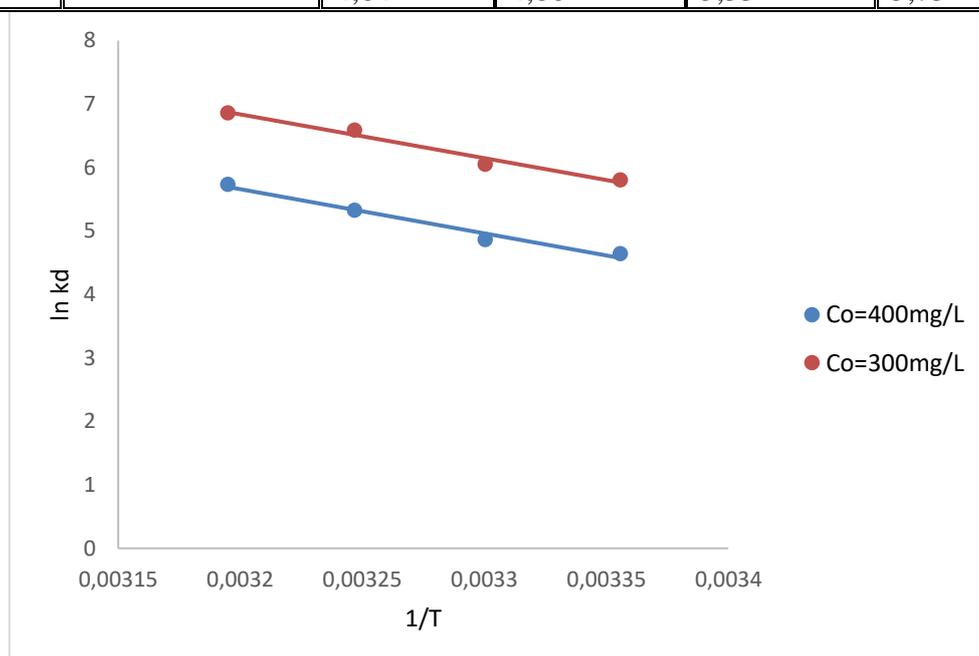
D'après le tableau ci-dessus pour le modèle de diffusion intra particulaire on remarque que les coefficients de corrélations  $R^2$  sont supérieures à 0,90 et les quantités adsorbées expérimentales et calculées sont proches on peut conclure que ce modèle décrit la cinétique d'adsorption de la Safranine par le charbon actif préparé.

### III.8. Etude thermodynamique de l'adsorption de la Safranine

Les résultats de la thermodynamique de l'adsorption de la Safranine sont représentées dans le tableau III.10 et représentées graphiquement sur la figure suivante : III.14

**Tableau.III.9.** Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Safranine par CA

C <sub>0</sub> (mg/L)	Température (K)	298	303	308	313
	1/T (K <sup>-1</sup> )	0,0033	0,0033	0,0032	0,0031
300	C <sub>eq</sub> (mg/L)	0,90	0,71	0,41	0,32
	Ln kd	5,80	6,05	6,59	6,86
400	C <sub>eq</sub> (mg/L)	3,85	3,10	1,95	1,29
	Ln kd	4,64	4,86	5,33	5,73



**Figure.III.14.** Etude de l'effet de température sur l'adsorption de la Safranine par CA

**Tableau.III.10.** Tableau récapitulatif des constantes des model thermodynamique

Paramètres	C <sub>e</sub> (mg/g)	Coefficient de Corrélation	ΔG° (KJ/mol)				ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/K° mol)
			298K	303 K	308 K	313 K		
Paramètres	300	R <sup>2</sup> =0,9767	-143,70	-152,41	-168,75	-178,52	57,33	24,03
	400	R <sup>2</sup> =0,9771	-114,96	-122,43	-136,48	-149,11	57,86	23,22

➤ Les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'adsorption qui spontanées.

- Les valeurs positives de  $\Delta S$  suggèrent que les molécules de safranine adsorbées à l'interface solide liquide sont moins ordonnées.
- La valeur positive de  $\Delta H$  indique que l'adsorption de la safranine est endothermique, ce qui signifie que l'adsorption est favorisée par une augmentation de la température.

# **Conclusion générale**

**Conclusion générale**

- Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité d'un charbon actif dans le processus d'adsorption de la safranine.
- D'adsorption, a démontré que les capacités d'adsorption maximales ont été obtenues avec un temps de contact adsorbant /adsorbant de 45 min, une dose de charbon actif de 2 g/L, une solution de safranine à un pH base de 10.
- L'isotherme de Langmuir, Freundlich et Temkin est les meilleures correspondances, avec des coefficients de déterminations  $R^2$  0,99 ; 0,99 et 0,98 respectivement. La capacité maximale d'adsorption du charbon actif pour la Safranine est de 232,55mg/g.
- Les modèles cinétiques du pseudo-deuxième ordre et la diffusion intra particulaire est les modèles qui décrits les mieux pour la cinétique d'adsorption de la Safranine par le charbon actif.
- Le comportement thermodynamique a révélé que l'adsorption de la Safranine par le charbon actif est spontanée, moins ordonnées et endothermique.
- D'après les résultats obtenus, on peut dire que notre charbon actif à un bon pouvoir adsorbant et on suggère de faire des études similaires avec d'autre polluant.

Références

bibliographiques

***Références bibliographiques***

- [1] M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352–361.
- [2] Lei Yu, Yong-ming luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 220-229.
- [3] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria* 317(2012) 9-14.
- [4] S.R. Shirsath , A.P. Patil , R. Patil , J. B. Naik , P.R. Gogate. S.H. Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 914–923.
- [5] M .K.BECHKI, préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix ,These de doctorat ,université d’Ouargla,(2018) .
- [6] [1] *Lexique français-anglais, anglais-français*. Paris La Défense, AFNOR, 1994
- [7] Beychok, Milton R., « Wastewater treatment », *Hydrocarbon Processing*, décembre 1971, p. 109–112 (ISSN 0887-0284).
- [8] K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol 42, 1981. p 641-648
- [9] <https://cabinetnpm.com/les-rejets-liquides>
- [10] ELimènation du bleu de méthylène Par un charbon actif
- [11] Khaoula Sehaïlia & Fatma Talbi, Etude d’adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019, page 4,6,16,17,19
- [12] Mlle Benamraoui Faouzia, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l’agriculture, Diplôme de magister, Université Ferhat Abbas Setif-1, 2014, page 10,11
- [13] Chouat M. laboubi F. Etude de l’adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaïder-Biskra, Juin 2013.
- [14] Djelloul A. Etudier de modéliser la sorption d’un colorant basique, le bleu de Méthylène (BM), Thèse de Magister.

- [15] H.Aksas,H.Cherifi-Nacy,K.Louhab.Etude potentielle de mélange des adsorbants naturels (grignos d'olive et noyaux de dattes )pour l'adsorption du chrome .Algerian Journal of Environmental Science and Technology Avril edition.Vol.2.N°2.(2016)
- [16] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO<sub>2</sub> / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1(2007).
- [17] N.petit couplage des procédés d'adsorption sur un charbon actif et de photocatalyse TiO<sub>2</sub>/UV pour l'élimination de composés organiques volatils. Thèse doctorat. Université de Rennes 1 (2007).
- [19] Cyril et Gomella, « Traitement des eaux publiques industrielles et privées », Edition Eyrolles, Paris 1978
- [20] Cyril et Gomella, « Traitement des eaux publiques industrielles et privées », Edition Eyrolles, Paris 1978.
- [21] Shabanzadeh A., Production of activated carbon within the indirect gasification process,Thèse, Chalmers University of Technology ,Gothenburg, Suède, 2012
- [22] Cyril et Gomella, « Traitement des eaux publiques industrielles et privées », Edition Eyrolles, Paris 1978.
- [22] ZUE MVE Mexent, Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette. Thèse pour obtenir le grade de MASTER d'Université des Sciences et Techniques de Masuku. Ch.1 2012.
- [23]Valorisation d'un déchets agro\_alimentaire (grain de raisin)en vue de préparer un charbon actif.
- [24] Dallel M. Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (Stipa Tenacissima L.) : caractérisation physico-chimique de la fibre au fil. Thèse Dr Univ Haute Alsace. 2012;154.
- [25] Bizani E.,Fytianos K.,Poulios I.,Tsidiris V., « Photocatalytic decolorization and degradation of dye solution and wastewaters in the presence of titanium dioxide » ;j.Hazardous Materials , 136,(2006).
- [26].<https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Safranine>.
- [27]Préparation et caractérisation des matériaux carbonés à partir d'une biomasse locale.