



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2024

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

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

### THÈME

**Utilisation des matériaux synthétisés à partir d'un déchet végétal dans  
l'adsorption des effluents liquide**

Présenté par

1-NAIB Chaima

2-MOHAMED BEN KOIBICH Kheira

Soutenu le 27/06 / 2024 devant le jury composé de :

<b>Présidente :</b>	ATTOUTI Salima	MCA	Université de Mostaganem
<b>Examinatrice :</b>	DOUARA Nadia	MCA	Université de Mostaganem
<b>Encadrante :</b>	MEDJDOUB Aicha	MAB	Université de Mostaganem
<b>Co-Encadrante :</b>	BENABOU Asma	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

## ***Remerciements***

Nous remercions tout d'abord ALLAH le tout puissant qui nous éclaire le bon chemin.

Nous tenons à remercier vivement et chaleureusement notre encadreur Madame **MEDJDOUB Aicha** Maitre -Assistant B à l'université de Mostaganem pour nous avoir offert les conditions favorables et pour nous avoir parfaitement guider tout le long de la réalisation de ce travail. Nous avons particulièrement apprécié ses encouragements, ses conseils ; Sans ses encouragements et aides nous ne serais jamais arrivée à ce stade de ma formation. Elle a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Nous remercions vivement Madame **ATTOUTI Salima** Maitre conférence A et la cheffe d'équipe de laboratoire de recherche SEA2M à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de nous soutenance.

Nous exprimons nous remerciments les plus chaleureux à Madame **DOUARA Nadia** Maitre conférence A à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle nous accorde en acceptant d'examiner de ce travail.

Nous tiens aussi à remercier co-encadrante Madame **BENEBOU Asma** Doctorante à l'Université de Mostaganem qui a contribué de manière significative à l'aboutissement de cette mémoire, qu'elle trouve ici l'expression de nous meilleurs sentiments.

Nous tiens à remercier aussi les doctorants du laboratoire de recherche : Structure, Elaboration et Application Matériaux Moléculaires (SEAMM) qui nous soutenue et qui ont Contribué à différentes échelles dans la réalisation de ce travail.

Nous ne peux conclure sans remercier le Professeur **BESTANI Benouda** Responsable au laboratoire de recherche SEA2M à l'université de Mostaganem qui nous ouvert les portes de son laboratoire et nous offert des conditions de travail propices à la recherche, nous tiens encore à lui exprimer nous profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

## ***Dédicaces***

Je dédie ce Modest travail à :

*A mes chers parents, ma mère et mon père Abdelkader pour leur*

*Patience, leur amour et leur soutien ;*

*A mes frères : MED , LAID et DJILALI ;*

*A mes sœurs : HAYAT et NADA je vous aime tellement ;*

*A mes neveux : WASSIME , NASSIM et TASSNIM que Dieu vous protège ;*

*A mes chers enseignants que ce soit du primaire, du moyen,*

*Secondaire et l'enseignement Supérieur ;*

*A tout (es) mes amis (es) particulièrement mes collègues de*

*Spécialité génie des procédés environnements ;*

*A mon binôme Mohamed ben koibich kheira*

*Pour son entente et sa sympathie ;*

*A tous ceux qui ont ouvert et relu cette note après nous ;*

*Merci du fond du cœur pour tout.*

**NIAB CHAIMA**

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents, mon père et ma mère à qui, de devrai toute la reconnaissance, pour tout ce qu'ils ont fait et donné pour moi, depuis ma naissance, jusqu'à ce que je puisais atteindre ce niveau-là ;*

*A ma grand-mère c'est à la personne la plus idéale dans ce monde, que dieu la repose et la mette au paradis ;*

*A mon oncle et sa femme qui m'a toujours encouragé durant ces années d'études ;*

*A tous les membres des familles MOHAMED BEN KOIBICH et BOUFERMA;*

*A tous mes amies proches sans oublier mon amie et sœur Chaima, en témoignage de l'amitié qui nous unit, Je lui souhaite une vie pleine de santé et de bonheur ;*

*A mon binôme NAIB Chaima pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet, je lui souhaite encore plus succès ;*

*A tous mes collègues de spécialité génie des procédés environnement promotion 2024 ;*

*A tous ceux qui, par un mot m'ont donné la force de continuer.*

**MOHAMED BEN KOIBICH KHEIRA**

## Résumé

Cette étude a porté sur l'adsorption d'un colorant cationique, Bleu de méthylène (BM) à la surface d'un matériau végétale, en étudiant, les isothermes d'adsorption la et la thermodynamique pour déterminer les mécanismes de rétention. Les paramètres affectant le système ont été déterminés, tels que le pH, le temps d'équilibre, l'effet de la température et la concentration initiale du colorant. L'équilibre atteint après 30 min pour le brut et 60 min pour les deux matériaux modifier, le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption ; Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus est endothermique et spontané avec une augmentation de désordre à l'interface solide- solution. Les résultats indiquent que ce type de matériau à traité est approprié pour être utilisé comme un excellent et économique adsorbant pour éliminer un polluant organique le bleu de méthylène.

**Mots-clés :** matériau végétale, adsorption, bleu de méthylène, thermodynamique

## Abstract

This study focused on the adsorption of a cationic dye, Methylene Blue (BM) to the surface of a plant material, by studying the absorption isotherms and thermodynamics to determine the retention mechanisms. Parameters affecting the system were determined, such as pH, balance time, temperature effect and initial colorant concentration. The balance achieved after 30 min for the raw and 60 min for both materials change, the Langmuir model better expresses the type of adsorption ; The values of the thermodynamic parameters indicate that the process is endothermic and spontaneous with an increase in disorder at the solid-solution interface. The results indicate that this type of treated material is suitable for use as an excellent and economical adsorbent to remove an organic pollutant the methylene blue.

**Keywords :** plant material, adsorption, methylene blue, thermodynamics.

## ملخص

ركزت هذه الدراسة على إدمصاص الصبغة الكاتيونية الميثيلين الأزرق على سطح المادة النباتية، من خلال دراسة تساوي درجة الحرارة الإدمصاص والديناميكا الحرارية بتحديد العوامل المؤثرة على النظام مثل درجة حموضة وزمن التوازن وتأثير درجة الحرارة وتركيز الصبغة الأولي، التوازن الذي تم التوصل إليه بعد 30 دقيقة للخام و 60 دقيقة للمادتين المعدلتين، فإن نموذج لونجمير يعبر بشكل أفضل عن نوع إدمصاص ؛ تفسير قيم المعلمات الديناميكية الحرارية و عفوية مع زيادة الإضطراب في واجهة الحلول الصلب .

تشير النتائج إلى أن هذا نوع من المواد المعالجة مناسب للاستخدام كمادة ماصة ممتازة و اقتصادية لإزالة الملوثات العضوية مثل الميثيلين الأزرق.

**الكلمات المفتاحية :** المواد النباتية، إدمصاص ، أزرق الميثيلين ، الديناميكا الحرارية .

## *La liste des figures*

<b>Figure I. 1:</b> Représentation bidimensionnelle de l'activation du charbon	6
<b>Figure II.1:</b> Structure chimique du bleu de méthylène	22
<b>Figure III.1 :</b> Indice d'iode et de bleu de méthylène des matériaux B , MB et MC	33
<b>Figure III.2 :</b> Point de charge nulle pour le matériau MC	33
<b>Figure III.3 :</b> Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène	35
<b>Figure III.4 :</b> le Taux d'élimination de Bleu de méthylène par B en fonction du temps	36
<b>Figure III.5 :</b> le Taux d'élimination de Bleu de méthylène par MB en fonction du temps	37
<b>Figure III.6 :</b> le Taux d'élimination de Bleu de méthylène par MC en fonction du temps	37
<b>Figure III.7 :</b> Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène	38
<b>Figure III.8 :</b> Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température	39
<b>Figure III.9 :</b> Evolution de Ln Kd en fonction de 1/T	41
<b>Figure III.10 :</b> isotherme d'adsorption du BM sur B	43
<b>Figure III.11 :</b> isotherme d'adsorption du BM sur MB	43
<b>Figure III.12:</b> isotherme d'adsorption du BM sur MC	44
<b>Figure III.13 :</b> Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM	45
<b>Figure III.14 :</b> Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM	45

## *La liste des tableaux*

<b>Tableau I.1.</b> Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	14
<b>Tableau II.1.</b> Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène	23
<b>Tableau III.1.</b> Détermination de l'indice d'iode et de bleu de méthylène des matériaux B, MB, MC	32
<b>Tableau III.2</b> Grandeurs thermodynamiques relatives au bleu de méthylène	42
<b>Tableau III.3</b> Les principaux paramètre Langmuir et Freundlich	42

# Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Résumés

La liste des figures

La liste des tableaux

La liste des abréviations

Introduction générale.....1

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

### **Les charbons actifs**

I.1.Introduction.....4

I.2.Définition.....5

I.3. Classification du charbon actif.....5

I.4. Préparation de l'actif de charbon.....5

    I.4.1. Activation physique.....6

        I.4.1.1. Carbonisation.....7

    I.4.2. Activation chimique.....7

I.5. Propriétés de charbon actif.....8

    I.5.1. Structure poreuse d'un charbon actif.....8

### **Les colorants textiles**

I.6.Introduction.....10

I.7. Généralités sur les colorants textiles.....10

I.8. Classification chimique.....10

I.9. Classification tinctoriale.....12

## **L'adsorption**

I.10. Définition.....	13
I.11. Les différents types d'adsorption.....	13
I.12. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption.....	14
I.13. Modélisation de l'adsorption.....	15
I.13.1. Modèle de Langmuir.....	15
I.13.2. Modèle de Freundlich.....	16

## **Chapitre II : Etude expérimentales**

II.1. Introduction.....	22
II.2. Matériels.....	22
II.2.1. La molécule étudiée.....	22
II.2.1.1. Utilisation.....	23
II.2.1.2. Toxicité du bleu de méthylène.....	23
II.3. Méthodes d'analyse.....	24
II.3.1. La spectrophotométrie UV-visible.....	24
II.3.2. Loi de Beer-Lambert.....	24
II.4. Différentes techniques de caractérisation.....	25
II.4.1. Indice d'iode.....	25
II.4.1.1. Réactifs.....	26
II.4.1.2. Mode opératoire.....	26
II.4.2. Indice de bleu de méthylène.....	27
II.4.3. pH de Point de Charge Zero ( $\text{pH}_{PCZ}$ ).....	27
II.5. Application de l'adsorption.....	27
II.5.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	27
II.5.2 Effet du pH.....	28

II.5.3. Isotherme d'adsorption des substances étudiées.....	28
II.5.4. Analyse thermique.....	29

**Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1. Introduction.....	32
III.2. Etude préliminaires.....	32
III.2.1. Indice d'iode et de bleu de méthylène.....	33
III.2.2. pH de point de charge zéro (pH <sub>pzc</sub> ).....	33
III.3. Elimination du colorant Bleu de Méthylène.....	34
III.3.1. Introduction.....	34
III.4. Application à l'adsorption.....	34
III.4.1. Etalonnage de la solution.....	34
III.4.2. Préparation de la solution mère (SM).....	34
III.4.3. Préparation des solutions filles.....	35
III.4.4. Détermination du temps d'équilibre.....	35
III.4.5. Effet du pH sur le processus d'adsorption.....	38
III.4.6. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption.....	39
III.4.7. Grandeurs thermodynamiques.....	40
III.4.8. Isotherme d'adsorption.....	42
III.4.9. Modélisation des isotherme d'adsorption.....	42
Conclusion Générale.....	49

## Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, et les animaux, et reste toujours un objectif primordial à l'échelle internationale. De nos jours, l'objectif primordial à l'échelle nationale et internationale, se focalise sur la protection de l'environnement et essentiellement sur l'amélioration de la qualité de l'eau. La pollution des eaux superficielles et souterraines est due à certains produits chimiques d'origine industrielle ou agricole. Ces derniers constituent une source de dégradation de l'environnement qui risque de s'aggraver en engendrant des problèmes surtout de santé et ceci à long terme en provoquant des cancers et d'autres maladies difficiles à diagnostiquer.

De plus, l'effet néfaste sur l'environnement animal et végétal se traduit par des mutations génétiques entraînant la modification de l'espèce au pire sa disparition. Les effluents des industries textiles sont très chargés en colorants acides ou basiques, de sels et des adjuvants .

Les colorants dissous dans l'eau deviennent difficiles à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficilement biodégradable [1,2].

Les effluents de colorants peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée. Une méthode très utilisée et très efficace depuis longtemps est l'adsorption sur charbon actif.

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés dans l'industrie pour des applications environnementales. Il a une structure très microporeuse avec une grande surface interne et une porosité élevées pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques des courants d'air et d'eau. La demande mondiale de charbon actif devrait augmenter jusqu'à atteindre 1,7 million de tonnes par an. Elle bénéficiera d'une intensification continue du mouvement environnemental mondial ainsi que d'une industrialisation rapide. Les capacités d'adsorption élevées des charbons actifs sont liées aux propriétés telles que la surface, le volume des pores et la distribution de la taille des pores. Ces caractéristiques uniques dépendent du type de matières

premières utilisées pour la préparation des charbons actifs et de la méthode d'activation. Pour la production de charbon actif, il est nécessaire d'utiliser des matériaux à haute teneur en carbone et à faible teneur en minéraux [3].

Dans le cadre de notre travail nous avons synthétisée des matériaux peu coûteux et disponible, préparés à partir de biomasses naturelles abondantes, en particulier les biosorbants .Ce sont des matières très prometteuses employées comme adsorbants dans le traitement des eaux résiduaires. Elles sont économiques et aisément disponibles sur une grande étendue aquatique.

Le travail réalisé s'articule autour de trois chapitres. Les parties charbon actif leur propriétés et caractérisation texturale et bibliographie relative les généralités sur l'adsorption, les facteurs influençant et la modélisation de ce phénomène ont été abordées dans le chapitre I. Dans le deuxième chapitre, nous décrivons le matériel et les méthodes expérimentales utilisés pour mener à bien cette étude. Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des matériaux et leurs applications dans l'élimination de colorant anionique. Les isothermes, les modèles d'adsorption, suivis d'une étude cinétique et thermodynamique sont également présent. Enfin, nous avons achevé ce manuscrit en établissant une conclusion générale qui présente les principaux résultats de cette étude.

### Références bibliographiques

[1] Esther Forgacs, Tibor Cserhádi, Gyula Oros ; Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30 (2004) 953-971.

[2] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 (2005) 219–238.

[3] Bansal, R.C, Donnet, J.B, Stoeckli, H.F. *Active carbon*. Marcel Dekker (1988) New York.

### **Les charbon actifs**

#### **I .1. Introduction**

L'homme a découvert le charbon comme le premier produit lorsqu'il a allumé le premier feu [I.1]. Il s'agit d'un produit fabriqué à partir de bois, de noix de coco, de lignite de houille et en général de tout liquide organique. Grâce à ses vertus médicinales, il a été employé en Égypte en 1500 avant JC comme un remède commun pour l'intoxication alimentaire pendant des siècles. Les anciens Hindous avaient également déjà purifié leur eau en utilisant des charbons afin de la rendre potable.

Au début du XXe siècle, la fabrication de charbon actif débute afin de satisfaire les besoins des raffineries de sucre, il est employé comme un décolorant. On obtient ces premiers charbons actifs en carbonisant des matériaux végétaux avec du chlorure métallique et par action du dioxyde de carbone ou de vapeur sur du charbon de bois [I.2].

Pendant la Première Guerre mondiale, la prolifération des gaz toxiques entraîne une augmentation de la production de charbons actifs destinés à être utilisés dans les masques à gaz [I.3]. Le prix abordable des charbons actifs et leur non sélectivité garantissent leur position sur le marché des adsorbants, avec une production mondiale annuelle de 420 000 tonnes. Cependant, de nombreux matériaux concurrents tels que les argiles activées, les gels de silice et surtout les zéolites, apparaissent récemment, présentant les mêmes caractéristiques que les charbons actifs en termes de conductivité et de résistance à la chaleur, avec une répartition de pores très étroite

### I.2. Définition

Le charbon actif est un adsorbant hautement poreux. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite [I.4]. Ces feuillets sont regroupés en une structure granulaire ou monolithique, traversée de pores allant de quelques Angströms (espaces inter-foliaires) à quelques dizaines de nanomètre. Les réseaux de pores sont des canaux créés dans un squelette rigide de couches désordonnées d'atomes de carbone, empilés de façon inégale, créant une structure hautement poreuse de recoins, de fissures et de crevasses entre les couches de carbone. Le rôle des charbons actifs est crucial pour préserver l'environnement, purifier l'eau, éliminer les polluants atmosphériques, purifier les gaz, séparer les mélanges de gaz et récupérer les solvants [I.5, I.6].

### I.3. Classification du charbon actif

La classification générale des charbons actifs à base de granulométrie se divise en charbon actif en poudre (CAP), charbon actif granulaire (CAG) et charbon actif en fibre (CAF) [I.7].

### I.4. Préparation de charbon actif

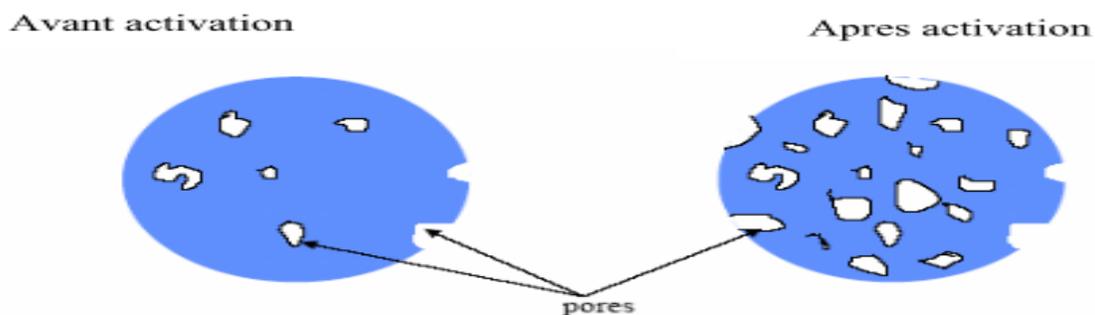
En général, on peut fabriquer du charbon actif en utilisant des matières premières contenant une grande quantité de carbone [I.8]. On distingue trois catégories de matériaux précurseurs : les matériaux fossiles (comme la houille, le lignite et le bois), les matériaux d'origine végétale (comme les noyaux de fruit, la coque de noix de coco et l'huile de palme) et les matériaux synthétiques (comme la cellulose, la viscosse, la rayonne et le chlorure de polyvinylidène : polymère de formule  $(C_2H_2Cl_2)_n$ ).

Le charbon actif obtenu à partir de noyaux de fruit, qui présentent une densité plus élevée, présente une grande porosité. En revanche, un charbon actif présente une faible porosité lorsque le précurseur est de faible densité, tel que le bois ou le lignite [I.9].

Au cours des dernières années, de nombreuses études fondamentales ont été rapportées sur la production de charbon actif à partir des précurseurs qui ne sont pas classiques comme les déchets végétaux, sous-produits agricoles et sous-produits industriels. Parmi les sources les plus effectives sont les noyaux d'abricot [I.10], les écorces de grenade [I.11], le thé (*Camellia sinensis*

L.) [I.12], la sciure de bois et la balle de riz [I.13], les noyaux doum [I.14], la coquille d'huile [I.15], la graine de maïs [I.16] les écorces d'orange (*Citrus sinensis*) [I.17], les pneus automobiles usagés [I.18, I.19], les boues [I.20].

Le recours à ces précurseurs présente un intérêt économique considérable et peut s'inscrire dans le cadre du développement durable et de la valorisation des déchets [I.21]. La porosité sur la surface du charbon actif est créée ou augmentée lors du processus d'activation, comme le montre la Figure [I.22]. Deux processus d'activation sont clés : l'activation physique et l'activation chimique.



**Figure I.1.** Représentation bidimensionnelle de l'activation du charbon [I.22].

Les propriétés des charbons actifs sont largement déterminées par le processus d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et le temps d'activation. Ce procédé doit donc être optimisé en fonction des propriétés requises et de l'utilisation du produit final. En pratique, il existe deux méthodes différentes pour préparer le charbon actif : la pyrolyse en une étape et la pyrolyse en deux étapes. La pyrolyse en une étape est généralement utilisée pour la préparation du charbon actif à l'aide de la méthode d'activation chimique. Cependant, la préparation conventionnelle du charbon actif à l'aide de la méthode d'activation physique est basée sur une pyrolyse en deux étapes, où les processus de carbonisation et d'activation se déroulent séparément. La qualité du produit de la pyrolyse en deux étapes est meilleure que celle de la pyrolyse en une seule étape.

### **I.4.1. Activation physique**

L'activation physique est un processus en deux étapes. Il s'agit de la carbonisation de matières

premières suivie d'une activation à des températures élevées en présence de gaz oxydants appropriés tels que le dioxyde de carbone, la vapeur, l'air ou leurs mélanges.

### **I.4.1.1. Carbonisation**

L'objectif principal de la carbonisation est de réduire la matière volatile du précurseur afin de le convertir en une forme appropriée pour l'activation. Pendant la carbonisation, la teneur en carbone du produit atteint une valeur d'environ 80%. Par carbonisation, la plupart des éléments non-carbone, l'hydrogène et l'oxygène, sont d'abord éliminés sous forme gazeuse par décomposition pyrolytique de la matière de départ et les atomes libres du carbone sont regroupés en formation cristallographique organisée connue sous le nom de cristallites graphitiques élémentaires. La carbonisation du matériau ligno-cellulosique débute au-dessus de 170 ° C et se termine autour de 500 °C à 600 °C.

### **I.4.2. Activation chimique**

La préparation du charbon actif par activation chimique est un procédé à une seule étape dans lequel la carbonisation et l'activation sont effectuées simultanément. L'activation chimique est considérée comme une méthode appropriée pour la production de charbons actifs hautement microporeux.

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

Initialement, le précurseur est imprégné dans un agent activant chimique pendant un temps afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. L'imprégnation entraîne une modification du squelette carboné par la création d'une structure et d'une surface poreuse, déshydrate l'échantillon, inhibe la formation de goudron et l'évolution des composés volatils, ce qui améliore le rendement du processus de carbonisation [**I.23, I.24**].

En outre, la température nécessaire pour la pyrolyse est également inférieure à celle nécessaire pour l'activation physique, ce qui favorise le développement d'une structure poreuse.

Dans ces conditions, on forme des cristallites élémentaires de dimensions plus petites (micropores) [I.25].

### **I.5. Propriétés de charbon actif**

#### **I.5.1. Structure poreuse d'un charbon actif**

Les capacités d'adsorption élevées de charbon actif sont fortement liées aux caractéristiques poreuses telles que la surface, le volume des pores et la distribution de la taille des pores. La structure poreuse de charbon actif a été formée pendant le processus de carbonisation et de l'activation chimique ou bien physique, lorsque les espaces entre les cristallites élémentaires sont éliminées du goudron et d'autres matières carbonées. La distribution de la taille et la structure des pores dépend en grande partie de la nature de la matière première et le processus d'activation. Les chercheurs [I.26] ont proposé une classification conventionnelle en trois catégories, qui sont : les micropores, les mésopores et les macropores.

Les micropores ont un rayon inférieur à 2 nm avec un volume poreux de 0,15 à 0,70 cm<sup>3</sup> / g et constituent environ 95% de la surface totale de charbon actif. L'adsorption dans les micropores se produit par le remplissage du volume et il n'y a pas de condensation capillaire. les micropores peuvent être subdivisés en deux régions microporeuses telles que des ultra micropores (avec des rayons de pores efficaces inférieurs à 0,7 nm) et des super micropores (ayant des rayons de 0,7 à 2 nm) [I.27, I.28].

Les mésopores, également appelés pores de transition, varient de 2 à 50 nm de largeur. La surface des mésopores ne représente pas plus de 5% de la surface totale et leur volume varie entre 0,1 et 0,2 cm<sup>3</sup>/g. Les caractéristiques des mésopores sont l'hystérésis de l'adsorption/désorption et la condensation capillaire [I.29,I.30]. Les mésopores agissent comme conduits qui mènent la molécule d'adsorbat au réseau de micropores.

Les macropores sont les pores qui présentent des rayons supérieurs à 50 nm, fréquemment compris entre 500 et 2000 nm. La contribution des macropores à la surface totale et au volume des pores est très faible car n'excède pas 0,5 m<sup>2</sup>/g et 0,2 à 0,4 cm<sup>3</sup>/g, respectivement. Par conséquent dans les processus d'adsorption, les macropores n'ont pas une importance

considérable mais ils agissent comme des canaux de transport pour l'adsorbat dans les mésopores et les micropores.

### **Les colorants textiles**

#### **I.6. Introduction**

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : peinture rupestres, décors corporels des populations primitives, céramiques mésopotamiennes, etc. .Il a d'abord utilisé les pigments de terres colorées, puis ceux des fibres végétales et animales.

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie .les colorants occupent une place importante dans les composés organique synthétique. Ils ont utilisés en grande quantité dans les industries : textiles, encres, plastique, cosmétique, et sont de ce fait des polluants industriels communs.

#### **I.7. Généralités sur les colorants textiles**

Les colorants textiles sont classés soit sur leur structure chimique et en particulier sur la nature du groupe chromophore qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats qui dépend à son tour des groupements auxochromes (classification tinctoriale) [I.31,I.32].

#### **I.8. Classification chimique**

Les colorants azoïques, anthraquinoniques, phtalocyanines et indigoïdes sont parmi les colorants les plus utilisés. D'autres types de colorants tels que les diphenylméthanes, les triphenylméthanes, les colorants polyméthiniques et les colorants du soufre sont aussi d'autres familles chimiques moins utilisés que les premiers[I.33, I.34].

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

- **Les colorants azoïques :**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N-N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [I.35,I.36].

- **Les Colorants anthraquinoniques:**

Ces colorants sont du point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyauquinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amin [I.35,I.36].

- **Les Colorants indigoïdes:**

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [I.35,I.36].

- **Les Colorants xanthènes:**

Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [I.35,I.36].

- **Les colorants Phtalocyanines:**

Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre les. colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu,Ni, Co, Pt, etc.) [35.36].

- **Les Colorants nitrés et nitrosés:**

Ces colorants forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro(-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [I.35,I.36].

### **I.9. Classification tinctoriale**

Les colorants sont classés principalement en fonction de leur composition chimique, mais les teinturiers privilégient le classement par domaines d'application plutôt que par composition chimique.

Divers matériaux tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, et bien d'autres encore.

De cette manière, on fournit des informations sur la capacité du colorant à se dissoudre dans le bain de teinture, son affinité pour les différentes fibres et la nature de la fixation. Différentes catégories de colorants peuvent être distinguées, certains étant solubles dans l'eau tandis que d'autres sont insolubles.

### **L'adsorption**

#### **I.10. Définition:**

Est un processus de fixation d'un gaz ou d'un liquide à la surface d'un solide ou d'un liquide (adsorbant ou substrat). Dans la plupart des cas, le phénomène d'adsorption a lieu entre un gaz et la surface d'un solide.

Tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation, à ne pas confondre avec l'absorption qui se produit lorsque les molécules adsorbées se trouvent au centre de l'adsorbant liquide ou solide.

#### **I.11. Les différents types d'adsorption**

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons: chimique ou physique, on parle alors d'adsorption chimique ou d'adsorption physique.

- **L'adsorption chimique (chimisorption)**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [I.37]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [I.38,I.39]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption.

- **L'adsorption physique (physisorption)**

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [I.38,I.39]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [I.40,I.41]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

**Tableau I.1.** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

	<b>Chimisorption</b>	<b>Physisorption</b>
<b>Type de couche</b>	Monocouches	Multicouches
<b>Nature de liaison</b>	Ionique ou covalente	Van Der Waals
<b>Energie d'activation</b>	Peut être mis en jeu	Non appréciable
<b>Réversibilité</b>	Difficile	Facile
<b>Température de processus</b>	Elevée	Inférieure à la température d'ébullitions de l'adsorbat

### I.12. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption

- **La température du milieu**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures ( phénomène exothermique) alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique).Ceci nécessite de fixer la température de processus des départ.

- **Le pH de la solution**

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'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

- **Le temps d'équilibre**

Le temps d'équilibre et l'un des facteurs les plus importants des points de vue économiques pour les systèmes de traitement des eaux polluées.

- **Vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide .

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on accroît la vitesse, c'est une des raisons pour lesquelles on effectue parfois à température élevée la décoloration de solution par adsorbants solides.

- **La concentration**

Pour les faibles concentrations de produits dissous, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich ; cette loi ne s'applique plus à des solutions de concentration élevée ; on observe fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration ; l'adsorption passe par le maximum puis elle décroît.

- **Nature de l'adsorption**

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général, des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse, dans ce dernier cas, une grande capacité d'adsorption est liée à une surface interne très développée et le diamètre des capillaires qui engendrent cette surface doit être juste suffisant pour permettre la pénétration des molécules dans ces capillaires.

Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Quant à leur surface interne elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz, la diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore lente dans les petits capillaires. De ce fait, l'énergie d'adsorption de l'adsorption est moins importante pour le travail en phase liquide que pour celui en phase gazeuse.

### **I.13. Modélisation de l'adsorption**

Le phénomène d'adsorption a été établi par plusieurs modèles mathématiques et empiriques, dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés on cite.

### I.13.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé ; il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis, uniformément distribués sur la Surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction Entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres, a la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots(Eq1)$$

Où :

$C_e$  : La concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

$q_e$  : La quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$K_L$  : La constante correspondante à l'énergie d'adsorption (L/mg).

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

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/q_e = 1/(b \cdot K_L) + C_e/b \dots\dots\dots(Eq2)$$

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Langmuir, le tracé de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  donne une droite de pente  $1/b$  et d'ordonnée, à l'origine,  $1/b \cdot K_L$ .

### I.13.2. Modèle de Freundlich

C'est un modèle simple facile et très utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, il considère que Le processus d'adsorption s'effectue en multicouches avec possibles interactions entre les Molécules adsorbées. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par L'équation :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots(Eq3)$$

Où :

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

$C_e$ : Concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution (mg/L).

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

$n$  : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

La forme exploitée de l'isotherme de Freundlich est le tracé en échelle logarithmique des

Variations de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + (1/n) \text{ log } C_e \dots \dots \dots (\text{Eq4})$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption et

Pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du

Composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants .

- $1/n=1$ , l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$ , l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$ , l'isotherme est concave de type L.
- $1/n \ll 1$ , l'isotherme est de type H.

Par ailleurs ils ont rapporté que si

- $n$  est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- $n$  est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.
- $n$  est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante D'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

### Références bibliographiques

- [I.1] Flood, E. A. The Solid-Gas Interface ; Marcel Dekker INC, New-Yok (1967).
- [I.2] Pacault, A. Les carbones .Masson et Cie, Paris.1965.
- [I.3] Bansal, R. C., Donnet, J.-B. & Stoeckli, F. Active Carbon, Marcel Dekker, Newyok,(1988).
- [I.4] Vincent. Rocher. Sujet de la thèse : Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. These de doctorat de l'Université de Pierre et Marie Cuerie :(2008).
- [I.5] Smisek, M. And Cerny, S., Active Carbon Manufacture, Properties and Applications, Elsevier Pub., Comp., New York. (1970) .
- [I.6] Hassler, J. W. Purification with activated carbon: Industrial, commercial, environmental. New York: Chemical Publishing (1974).
- [I.7] Sandhya Babel\*, Tonni Agustiono Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water, Journal of Hazardous Materials B 97 (2003) 219–243.
- [I.8] Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. Chemical Engineering Journal, 140(2008) 32-42.
- [I.9] Laure MELJAC, thèse doctorat : Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, (2004).
- [I.10] C.Djilani,R.Zaghoudi,F.Djazi,B.Bouchekima,A.Lallam,A.Modarressi and M.Rogalski , Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 53 (2015) 112–121.
- [I.11] M.A.Ahmad, N.A.A.Puad and O.S.Bello ,Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-

induced KOH activation. *Water Resources and Industry*, 6(2014) 18-35 Chapitre I Les charbons actifs 20.

[I.12] J.GAO, Y.Qin, T.Zhou, D.CAO, P.XU, D.Hochstetter et Y.WANG ,Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L) seed shells: kinetics,equilibrium,and thermodynamics studies.*J Biomed & Biotechnol*.14(2013) 650-658.

[I.13] P.K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments* 56 (2003) 239- 249.

[I.14] M.M. Hamed, M.M.S. Ali and M. Holiel, Preparation of activated carbon from doum stone and its application on adsorption of  $^{60}\text{Co}$  and  $^{152+154}\text{Eu}$ : Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Radioactivity*, 164 (2016) 113-124.

[I.15] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad and B.H. Hameed, Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell:batch and fixed bed studies ,*Désaliénation*., 225(2008) 13–28.

[I.16] G .O.El-Sayed , M.M.Yehia and A.A.Asaad ,Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*. 7-8(2014) 66–75.

[I.17] M.E.Fernandez, G.V.Nunell, P.R.Bonelli and A.L.Cukierman ,Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products* 62 (2014) 437–445.

[I.18] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I.. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. United States Patent 19743,822,218.

[I.19] Teng, C.L. and Wang F-S.Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent 19995,976,484.

[I.20] Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. 2000. Synthesizing carbon from sludge. United States Patent 6,030,922.

[I.21] Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jiménez Maleon , M.C.M., Cheick Fall. Activated Carbon from Sewage Sulldges. 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4, (2003) 21-25.

[I.22] Lehmann C M B, Rostam-Abadi M, Rood M J, Sun J. Reprocessing and reuse of waste tire rubber to solve airquality related problems. Energy & Fuels, 12(1998) 1095–1099.

[I.23] Rodriguez-Reinoso F., In: Marsh,,H., Heintz E. A., Rodriguea-reinoso F. (editors), Introduction to carbon technologies, Spain, Secretariado de publicaciones, (1997) 35-101.

[I.24] Williams P. T., A. R. Reed, High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 (2004) 971-986.

[I.25] Balcı, S., PhD Dissertation, Middle East Technical University METU, Ankara (1992).

[I.26] M. M. Dubinin, Chemistry and physics of carbon, Ed. P. L. Jr Walker, New York(1966).

[I.27] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S., and Teller, E. On a theory of Van der Waals adsorption of gases. Journal of American Chemical Society, 62(1940) 1723-1732.

[I.28] Dubinin, M.M., in Characterization of porous solids. Gregg, S.J., Sing, K.S.W., Stoeckli, H.F. (Eds.), Society of Chemical Industry,(1979) 1-11.

[I.29] Aworn, A.,Thiravetyan,P., Nakbanpote, W. Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro and mesopores. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 82 (2008) 279-28.

[I.30] Hao, G.P., Li, W.C., Wang, S., Wang, G.H., Qi, L., Lu, A.H. Lysine-assisted rapid synthesis of crack free hierarchical carbon monoliths with a hexagonal array of mesopores. Carbon, 49(2011) 3762-3772. 5.

[I.31] Guivarch E. Z., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).

[I.32] J.J. Donzé, Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350, (2008).

[I.33] Guivarch E. Z., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).

[I.34] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Mutagenic Activity of Rhodamine Dyes and Their Impurities as Detected by Mutation Induction in Salmonella and DNA Damage in Chinese Hamster Ovary Cells. *Cancer Res.*39(1979). 4412-4417.

[I.35] A. Abdessemed, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Magister, université Mentouri, Constantine, (2009).

[I.36] N. Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un Phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse de Doctorat, université Ibn Zohr-Agadir, (2008).

[I.37] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31,385-427.(1980).

[I.38] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.

[I.39] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31,33-62.(1980)

[I.40] S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980), Elsevier, New York.

[I.41] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin pp. 37-90.(1989).

## II.1. Introduction

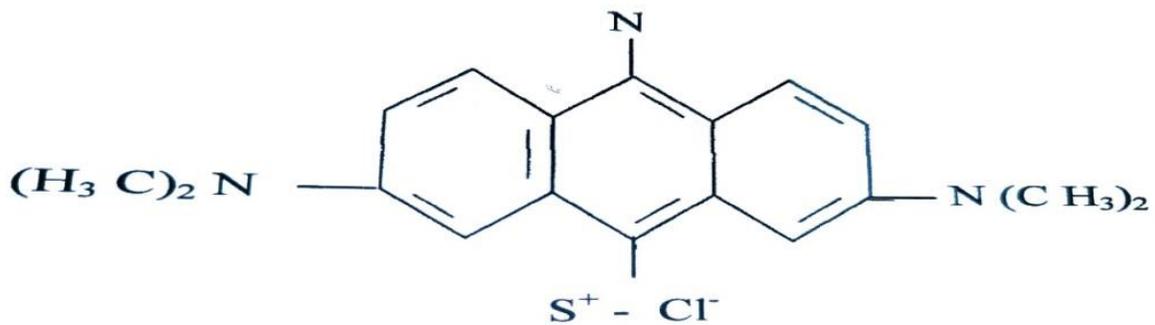
Dans le cadre de notre travail, nous avons opté pour la mise en valeur des déchets végétales et la fabrication des matériaux à partir de précurseurs renouvelables et abordables, dans le but d'obtenir un produit utilisable dans le traitement des eaux, en particulier pour éliminer la couleur des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Le protocole expérimental de préparation ces matériaux est exposé dans ce chapitre, ainsi que ses caractéristiques et son utilisation pour l'adsorption du colorant bleu de méthylène.

## II.2. Matériels

### II.2.1. La molécule étudiée

Le Bleu de Méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine Figure II .1, de formule générale  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  et de point moléculaire PM 319,85 g/mol a été pris comme polluant model pour notre étude.



**Figure II.1.** Structure chimique du bleu de méthylène [II.1]

**Tableau.II.1.** Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène

<b>Propriétés</b>	<b>bleu de méthylène</b>
<b>Synonymes</b>	Chlorure de méthylthionium ou thiazine
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	319,85
<b>Aspect</b>	Un sel vert foncé qui donne une solution bleue dans l'eau

### II.2.1.1. Utilisation

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Quelques usages de BM :

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.  
Antiseptique [II.1], un antirhumatismal [II.2].
- Coloration du coton, bois, soie et papier [II.3, II.4] Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [II.5].  
Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [II.6].
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [II.7].

### II.2.1.2. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit sur l'environnement et comme médicament [II.8], néanmoins, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée, une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [II.7]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [II.9] et les eaux [II.3].

### II.3. Méthodes d'analyse

#### II.3.1. La spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert.

#### II.3.2. Loi de Beer-Lambert

Elle indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut être utilisée pour déterminer cette concentration. La détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit calculée directement de l'équation quand le coefficient d'extinction molaire est connu

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

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon \times C \times l \dots\dots\dots(\text{Eq1})$$

Avec:

T: Facteur de transmission ou transmittance.

A: Absorbance ou densité optique.

C: Concentration massique du composé dosé.

I, I<sub>0</sub>: Intensité du faisceau émergent et incident.

ε: Coefficient spécifique d'absorbance.

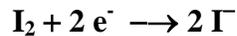
l: Epaisseur de la cuve.

## II.4. Différentes techniques de caractérisation

Charbons actifs préparés ont été caractérisées par des procédures standard. Les propriétés chimiques et physiques des adsorbants (les groupes fonctionnels présents à la surface, pHPCZ). La morphologie et la surface spécifique de ces solides ont un impact direct sur la compréhension et la prédiction de leur comportement dans différentes conditions.

### II.4.1. Indice d'iode

L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N a été déterminé par iodométrie. Il donne une indication sur la surface disponible pour l'adsorption. Puisque l'iode est une petite molécule, cet indice nous indique la capacité d'un charbon à adsorber les plus petites molécules. L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



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



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

**II.4.1.1. Réactifs**

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

**II.4.1.2. Mode opératoire**

On pèse 1g de chaque adsorbant préparé qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, on le transpose dans un flacon, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de HCl et remue doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, on porte à ébullition pendant 30 secondes, laisse refroidir à température ambiante, transpose 100 cm<sup>3</sup> de la solution d'iode dans le flacon, le bouche immédiatement et agite rigoureusement pendant 30 secondes, on filtre, ensuite on écarte les 20 à 30 cm<sup>3</sup> du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. On pipete 50 cm<sup>3</sup> du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm<sup>3</sup>, titre avec Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, y ajoute 2 cm<sup>3</sup> d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titre goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, on note le volume V' et calcule la molarité du filtrat R selon l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \dots\dots\dots(Eq2)$$

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

$$D = \left(\frac{0,01}{R}\right)^{0.165} \dots\dots\dots (Eq3)$$

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

$$indice\ d'\ iode\ (mg/g) = \frac{(1269,1 - (V' \times 27,92)) \times D}{m} \dots\dots\dots (Eq\ 4)$$

### II.4.2. Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif. Il est déterminé suivant la norme ChemvironCarbon company method TM-11 [II.10]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est prise égale à  $119 \text{ \AA}^2$  [II.11]. Les valeurs de l'indice du bleu de méthylène peuvent aller jusqu'à 300 mg/g.

### II.4.3. pH de Point de Charge Zero ( $pH_{PCZ}$ )

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. 50 ml d'une solution de NaCl (0.01 M) sont placés dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0.15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH final est mesuré. On trace le pH final en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne  $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$  est le  $pH_{PCZ}$  du Charbon [II.12].

## II.5. Application de l'adsorption

On a effectué une étude d'adsorption sur un déchet végétal qui a été converti en charbon actif. Nous avons réalisé ces expériences dans le laboratoire Structure Élaboration et Application.

### II.5.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Pour évaluer les périodes d'équilibre d'adsorption, des échantillons de 25 ml prélevés de solution de colorant à des concentrations connues ont été successivement placés en contact avec 0,025 g de chacun des adsorbants utilisés. On a agité les mélanges pendant des périodes variant de 10 à 180 minutes, puis centrifugés à une vitesse de 4000 tr/min pendant 15 minutes. Ensuite, on estime la concentration résiduelle de colorant à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale,  $\lambda_{\text{max}}$ , en utilisant un spectrophotomètre (Shimadzu UV- mini 1240).

### II.5.2 Effet du pH

Le pH est un paramètre essentiel pour contrôler le processus d'adsorption, car il a un impact direct sur la quantité adsorbée. La charge de surface de l'adsorbant, le taux d'ionisation de l'adsorbat et le taux de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant peuvent être modifiés par cela.

Dans le but d'étudier l'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption, nous avons mis en contact, dans une série de béchers, successivement 0,025 g de charbon actif avec 25 ml de solutions à différents pH. Les valeurs de pH de ces solutions varient entre 2 et 12. L'ajustement du pH a été réalisé en utilisant de l'acide chlorhydrique pour les pH acides et de l'hydroxyde de sodium pour les pH basiques.

Le mélange a été agité pendant une durée préalablement déterminée, puis placé dans une centrifugeuse et analysé à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 665 nm.

### II.5.3. Isotherme d'adsorption des substances étudiées

L'isotherme d'adsorption représente la courbe qui relie la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après avoir atteint l'équilibre d'adsorption. La température est définie. Il existe de nombreux avantages de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat. En plus de jouer un rôle essentiel dans la conception d'un lit fixe, elle permet également de formuler des hypothèses concernant le processus d'adsorption. Effectivement, son apparence reflète certains phénomènes impliqués : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non, etc.

En général, on obtient l'isotherme d'adsorption, qui représente l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, à partir d'expériences en batch où la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après l'adsorption.

Dans une série de béchers, on introduit successivement une masse optimale (g) de matériau qui est mise en contact avec 25 mL de la solution de concentration initiale connue, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé. Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich qui sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité. La représentativité d'un modèle théorique vis à vis des données expérimentales est basée principalement sur le coefficient de détermination,  $R^2$  si sa valeur s'approche de l'unité, le modèle est

applicable. Nous nous intéresserons particulièrement aux isothermes d'adsorption de ces polluants par le charbon actif que nous avons préparé.

### **II.5.4. Analyse thermique**

Le processus d'adsorption est un phénomène complexe qui dépend de la température. Les caractéristiques thermodynamiques, telles que la température d'adsorption et l'énergie d'activation. Les deux jouent un rôle crucial dans la prédiction du comportement d'adsorption et sont fortement influencés par la température [II.13].

Plusieurs recherches ont été menées sur l'impact de la température sur l'adsorption des composés organiques [II.14, II.15]. Selon ces recherches, il a été démontré que la corrélation entre la température et l'adsorption repose principalement sur le rapport adsorbant/adsorbat.

Globalement, la sorption est toujours accompagnée d'un processus thermique, qu'il soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est l'élément clé qui permet de distinguer la chimisorption de la physisorption

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques par les adsorbants, des flacons contenant 25 mL de solution à étudier de concentration connue auxquelles nous avons ajouté une masse d'adsorbant donné, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 40 et 55°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

**Références**

- [II.1] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: «Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents»: A review: *Journal of Hazardous Materials* 177, 70-80.(2010).
- [II.2] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162, 250-256.(2010).
- [II.3] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164, 53-60, (2009).
- [II.4] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue». *Journal of Quantum Information Science* 1, 69-72.(2011).
- [II.5] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimic Acta Part A* 64, 693-697.(2006).
- [II.6] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite laponite b, and barasym in aqueous suspension *Clays and Clay Minerals* 36,214-224.(1988)
- [II.7] P. Barriot, V. Danel: «Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A» 2ème édition (1999).
- [II.8] J.J. Lefrère; *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext (2000).
- [II.9] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: «Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171,1246-1252. (2011).
- [IV.10] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8441–8444 .
- [IV.11] M. Benallou Benzekri, N. Benderdouche, B. Bestani, N. Douara, L. Duclaux, Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes. *J. Mater. Environ. Sci.*, 9 (2018) 272-284.
- [II.12] A. F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydr.*

Polym.102(2014)192-198.

**[II.13]** H.El Bakouri. Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la reduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de Doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc) (2006).

**[II.14]** S.Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. Chemical Engineering Journal 138 (2008) 207-214.

**[II.15]** Raghuvanshi et al, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase, Applied ecology and environmental research 2 (2004) 35-43.

### III.1. Introduction

L'objectif de cette étude consiste à la préparation des matériaux synthétisée au laboratoire à partir de déchet de biomasse végétale afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination des colorants textiles.

Les matériaux adsorbants préparés ont été caractérisés du point du vue de leur propriété physico-chimique de surface et comparés à une biomasse à l'état naturel.

### III.2. Etude préliminaires

Il est très important de caractériser les matériaux par les différents paramètres avant leur application pour l'élimination de polluants.

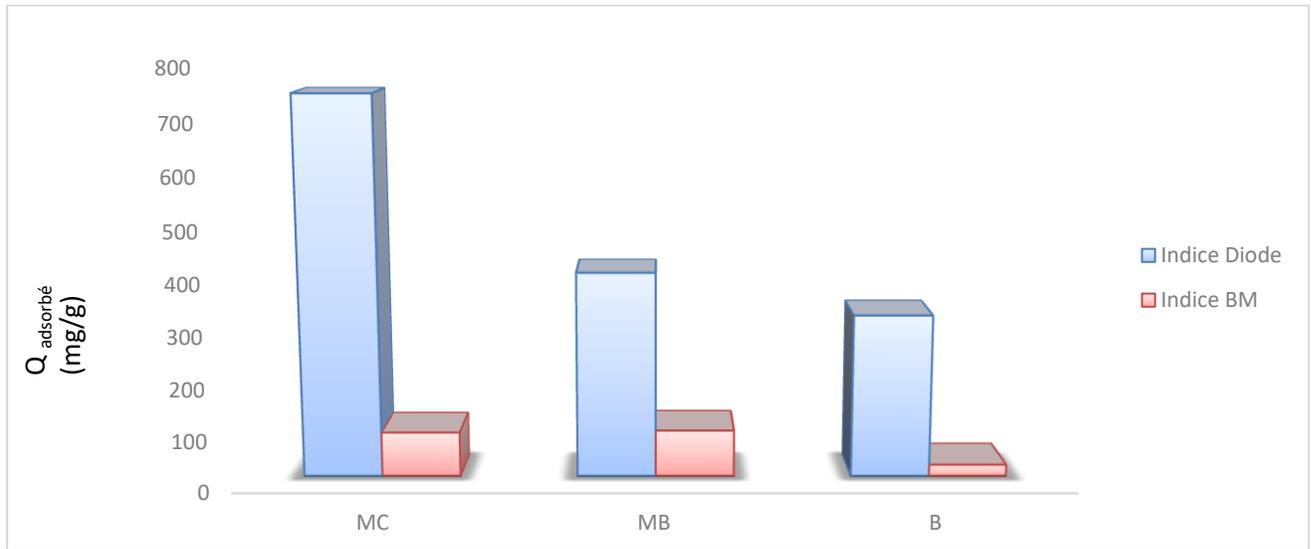
#### III.2.1. Indice d'iode et de bleu de méthylène

L'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène sont deux paramètres très importants dans la caractérisation des matériaux synthétisé. Tableau III.1 représente les résultats obtenus par les Matériaux B, MB et MC.

**Tableau III.1** Détermination de l'indice d'iode et de bleu de méthylène des matériaux B, MB et MC.

Matériaux	B	MB	MC
Indice d'iode (mg/g)	318,79	402,32	745,67
Indice de bleu de méthylène (mg/g)	22,22	90,90	137,37

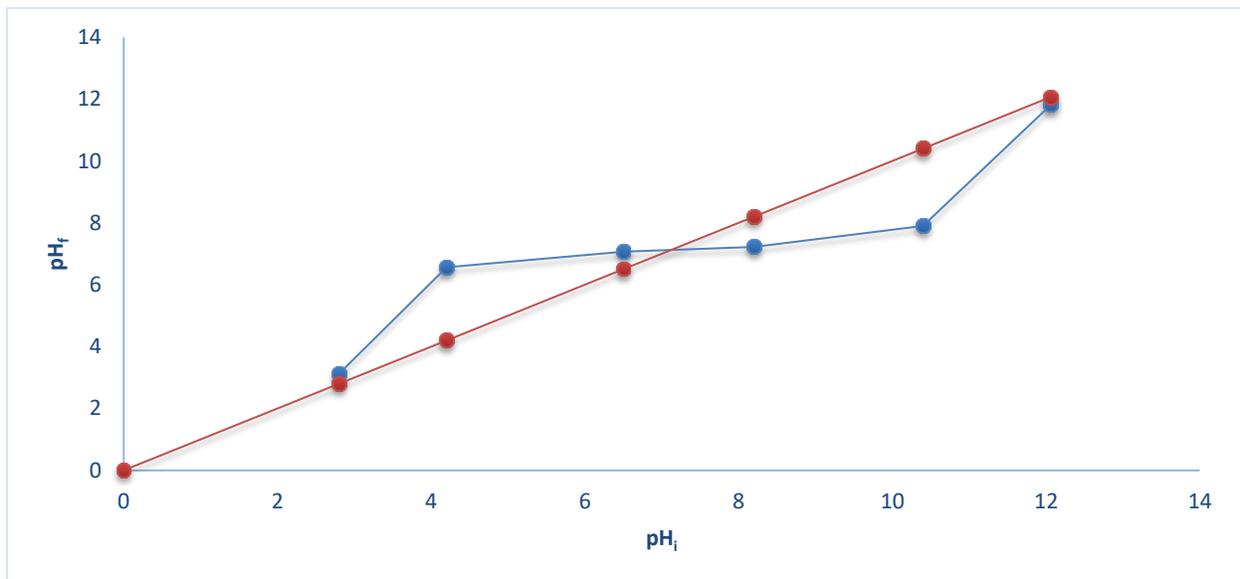
Les valeurs d'indice d'iode et de bleu de méthylène sont 318.79mg/g et 22.22 mg/g pour le matériau B, 402.32 mg/g et 90.90 mg/g pour le MB, et 745.67mg/g , 137.37 pour le matériau MC respectivement. Ces résultats montrent que l'indice d'iode et de bleu de méthylène les plus élevés ont été obtenus pour le matériau MC, la biomasse synthétisé permet d'obtenir un matériau de porosité bien développée.



**Figure III.1** Indice d'iode et de bleu de méthylène des matériaux B,MB et MC

### III.2.2. pH de point de charge zéro (pH pcz)

Le pH<sub>pcz</sub> correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du matériau est nulle [III.1]. Les résultats sont présentés graphiquement sur la figure III.2.



**Figure III.2** Points de charge nulle pour le matériau MC

La surface du matériau peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH<sub>pcz</sub> du charbon (pH < pH<sub>pcz</sub>), celui-ci a un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Par contre, si le pH du milieu est supérieur au pH<sub>pcz</sub> du charbon (pH > pH<sub>pcz</sub>), la surface de matériau présente une charge négative [III.2], qui favorise l'adsorption des espèces cationiques ; notre recherche a abouti à un pH=7

### **III.3. Elimination du colorant Bleu de Méthylène**

#### **III.3.1. Introduction**

Ces dernières années, le développement de technique efficaces pour décontaminer les sites pollués est devenu indispensable. L'une d'elle, l'adsorption qui est un procédé physicochimique et qui occupe une place importante parmi les divers procédés de traitement, mais celui-ci conditionné par le choix d'un adsorbant approprié. Cette méthode a attiré l'attention des scientifique qui développent de nouveaux matériaux et /ou valorisent les déchets tel que le charbon, dérivé des boues [III.3], des coquille d'oursin [III.4] des minéraux naturels et de l'argile [III.5], les microorganismes (algue et champignons).

### **III.4. Application à l'adsorption**

#### **III.4.1. Etalonnage de la solution**

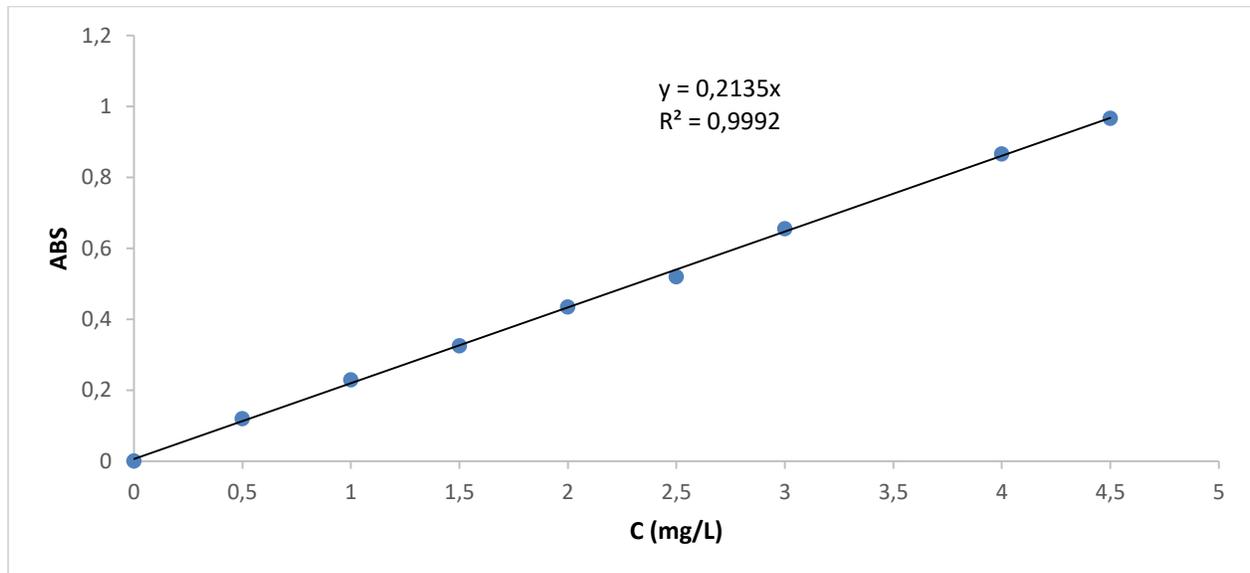
L'expérience consiste à préparer d'abord une solution mère (SM) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

#### **III.4.2. Préparation de la solution mère (SM)**

Une solution mère est préparée en dissolvant 100 mg de Bleu de méthylène BM dans de l'eau distillée dans une fiole de 1000 mL, ce qui correspond à une concentration de 100 mg/L.

### III.4.3. Préparation des solutions filles

À partir de la solution mère (SM) des échantillons étalons avec des concentrations allant de 0.5 à 5 mg/L ont été préparés. Chaque échantillon étalon a été analysé dans la plage visible à une longueur d'onde de 665 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. La longueur d'onde de 665 nm a été déterminée par balayage. Les résultats obtenus sont illustrés graphiquement dans la figure III.3.



**Figure III.3** Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène.

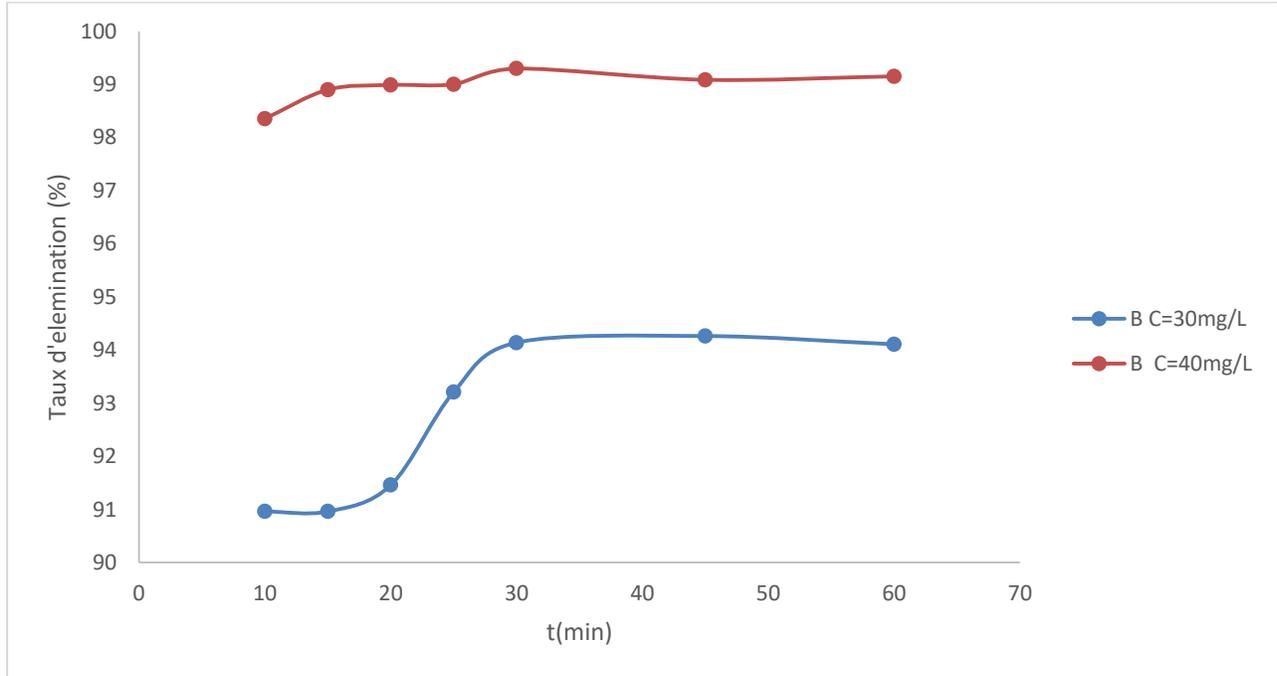
On observe que la courbe est une droite, avec un coefficient de détermination  $R^2$  de 0,99, ce qui suggère un ajustement linéaire satisfaisant. Selon l'équation de la droite, l'absorbance  $A$  est liée à la concentration du colorant bleu de méthylène :  $A = 0.2135 * C$ . La concentration d'une solution inconnue du colorant bleu de méthylène sera calculée en utilisant cette équation.

### III.4.4. Détermination du temps d'équilibre

Dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, nous avons préparé des solutions de Bleu de méthylène à des concentrations arbitraires de 30 mg/L, 40 mg/L et 100mg/L puis suivi la procédure suivante :

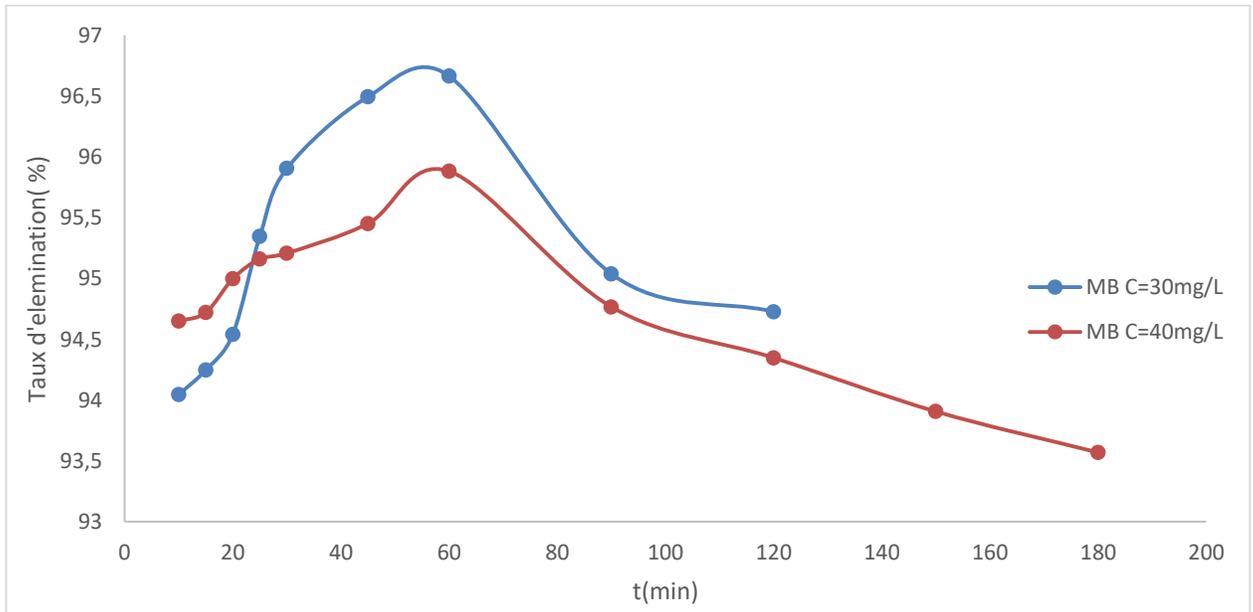
Dans une série de béchers, nous avons ajouté successivement 0,025 g de matériau et 25 mL de la solution préparée. Le mélange a été agité pendant des durées d'agitation allant de 10 à 180 minutes, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur les figures [III.4] et [III.5].

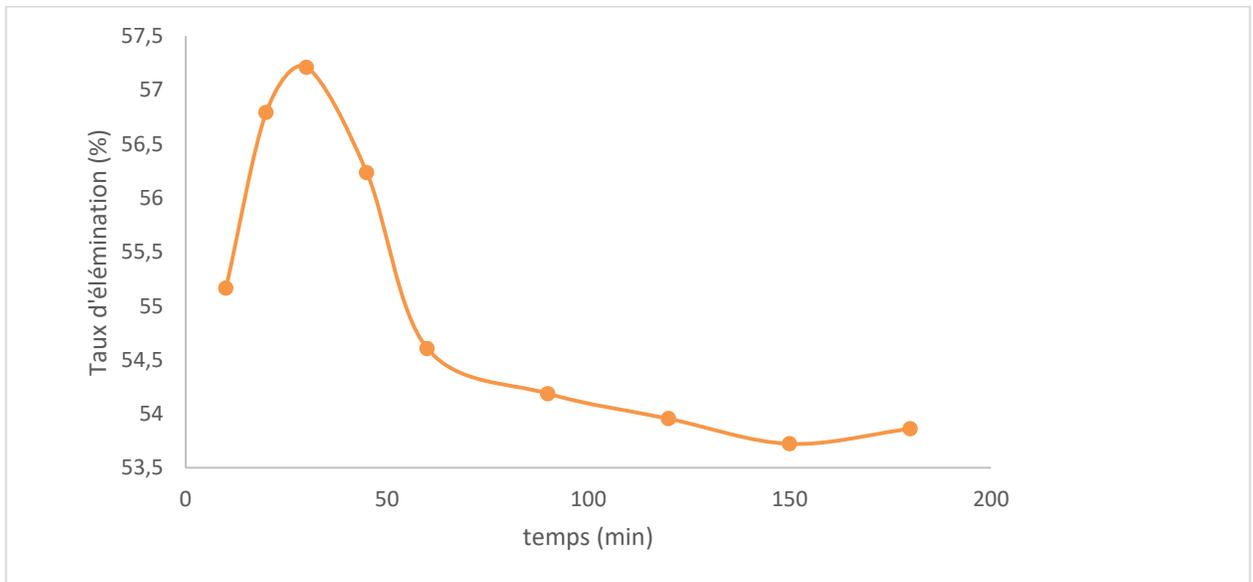


**Figure III.4** Le taux d'élimination de Bleu de méthylène par B en fonction du temps

La figure III.4 montre que le temps a une influence significative sur l'adsorption du colorant. Nous constatons que l'adsorption du colorant bleu de méthylène a été assez rapide dans les 20 premières minutes, puis a augmenté progressivement avec le temps de contact. Après 30 min de temps de contact, aucune variation évidente du colorant adsorbé n'a été observée. Sur la base de ces résultats 30 min ont été pris comme temps d'équilibre.



**Figure III.5** le Taux d'élimination de Bleu de méthylène par MB en fonction du temps



**Figure III.6** le Taux d'élimination de Bleu de méthylène par MC en fonction du temps

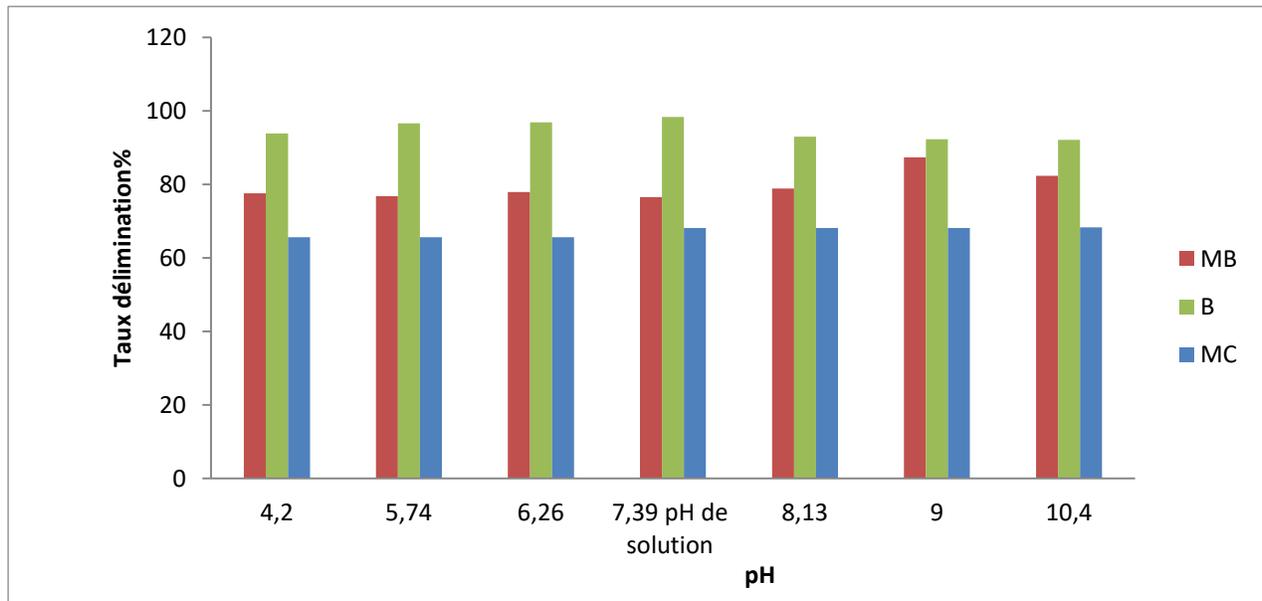
Selon les graphiques de la figure III.5 et de la figure III.6 le taux d'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur les deux matériaux MB et MC a été initialement rapide, puis a progressivement diminué. On a constaté que le colorant a une capacité d'adsorption maximale à

60 minutes ; nous considérerons 60 minutes comme le temps de contact d'équilibre entre les deux matériaux.

### III.4.5. Effet du pH sur le processus d'adsorption

On ne saurait trop insister sur l'importance du pH dans le phénomène d'adsorption, en particulier dans l'adsorption des colorants. Le pH joue un rôle crucial dans la régulation du processus d'adsorption, car il influence directement la quantité d'adsorbée.

Il peut modifier la charge de surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant. Dans le but d'étudier l'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption, nous avons mis en contact, dans une série de béchers, successivement 0,025 g de matériau avec 25 mL de solutions à différents pH. Les valeurs de pH de ces solutions varient entre 2 et 12. L'ajustement du pH a été réalisé en utilisant de l'acide chlorhydrique pour les pH acides et de l'hydroxyde de sodium pour les pH basiques. Le mélange a été agité pendant une durée préalablement déterminée, puis filtré et analysé à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 665 nm. Les résultats obtenus ont été présentés dans la figure III.7.



**Figure III.7** Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène

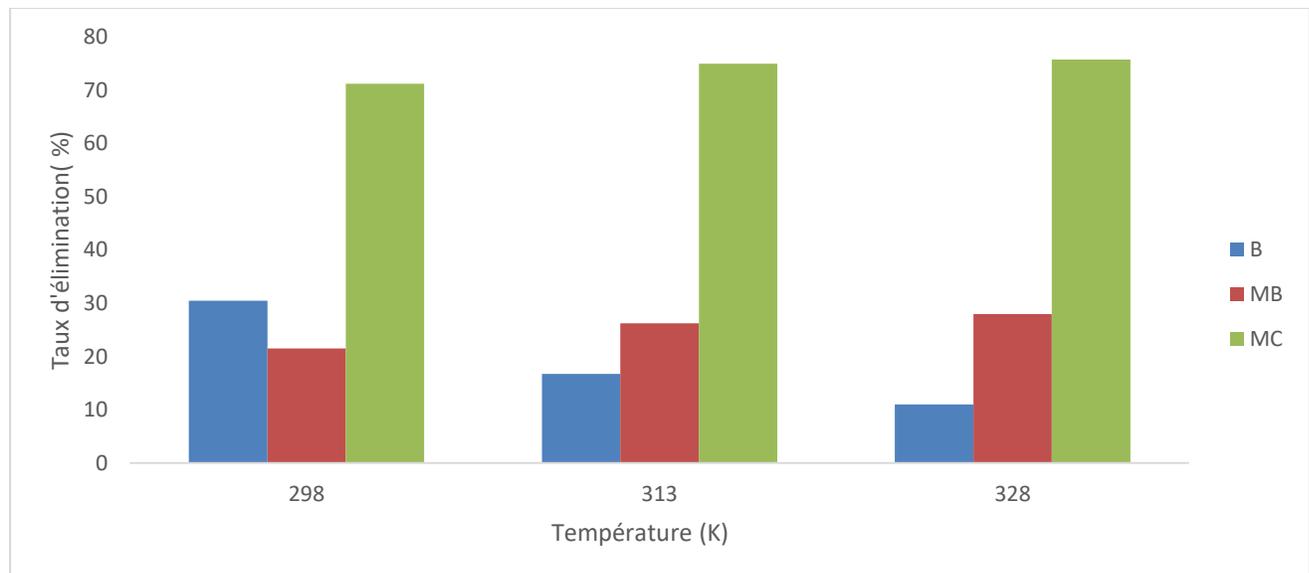
La figure III.7 montre comment le matériau se comporte en termes d'adsorption de bleu de méthylène à différentes gammes de pH de la solution initiale (pH4, pH6, pH8 et pH10).

Dans des conditions acides, l'absorption de colorant par l'adsorbant MB est comparativement faible, tandis que la propriété d'adsorption élevée est réalisée dans des conditions de concentration basique ; par contre pour l'adsorbant B les résultats montre qu'un pH acide le taux d'élimination atteint jusqu'à 90%

D'après la figure III.7 on constate que meilleur taux d'élimination est obtenu d'une manière générale à pH acide pour le matériau B, et un pH basique pour le matériau MB, et le pH de la solution pour le matériau modifier MC. On établira ce pH en utilisant l'isotherme d'adsorption.

### III.4.6. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du polluant par les matériau des flacons contenant 25 mL de solutions de bleu de méthylène de concentrations et de pH connus ont été préparés. À chaque flacon, nous avons ajouté 0,025 g de matériau. Ensuite, les flacons ont été placés dans un bain-marie équipé d'un thermostat permettant de régler la température à 25, 40 et 55°C respectivement, les échantillons ont été agités, puis centrifugés et analysés par spectrophotométrie.



**Figure III.8** Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température

D'après la figure III.8, il est possible de conclure que la capacité d'adsorption de B diminue avec l'augmentation de la température, contrairement à MB et MC, qui s'améliorent avec l'augmentation de la température. En effet, une augmentation de la température pour les MB et MC entraîne une augmentation du taux d'élimination. Cette augmentation peut être attribuée au fait que l'élévation de la température augmente la mobilité des molécules d'adsorbat ainsi que leur vitesse de diffusion à travers la couche limite externe et les pores internes des particules adsorbants. Cela est dû à la diminution de la viscosité de la solution, ce qui favorise l'exposition du colorant à l'adsorption sur les sites difficiles d'accès [III.6].

#### III.4.7. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , de l'enthalpie,  $\Delta H^\circ$ , et de l'entropie,  $\Delta S^\circ$ , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ).

La mesure de la chaleur  $\Delta H^\circ$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [III.7].

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ/R.T) + (\Delta S^\circ/R) \dots \text{Eq III .1}$$

Où

$K_d$  : Coefficient de distribution

$\Delta H^\circ$  : Enthalpie (kJ/mole)

$\Delta S^\circ$  : Entropie (kJ/mole K)

T : Température absolue (K)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = Q_e / C_e \dots\dots\dots \text{Eq III.2}$$

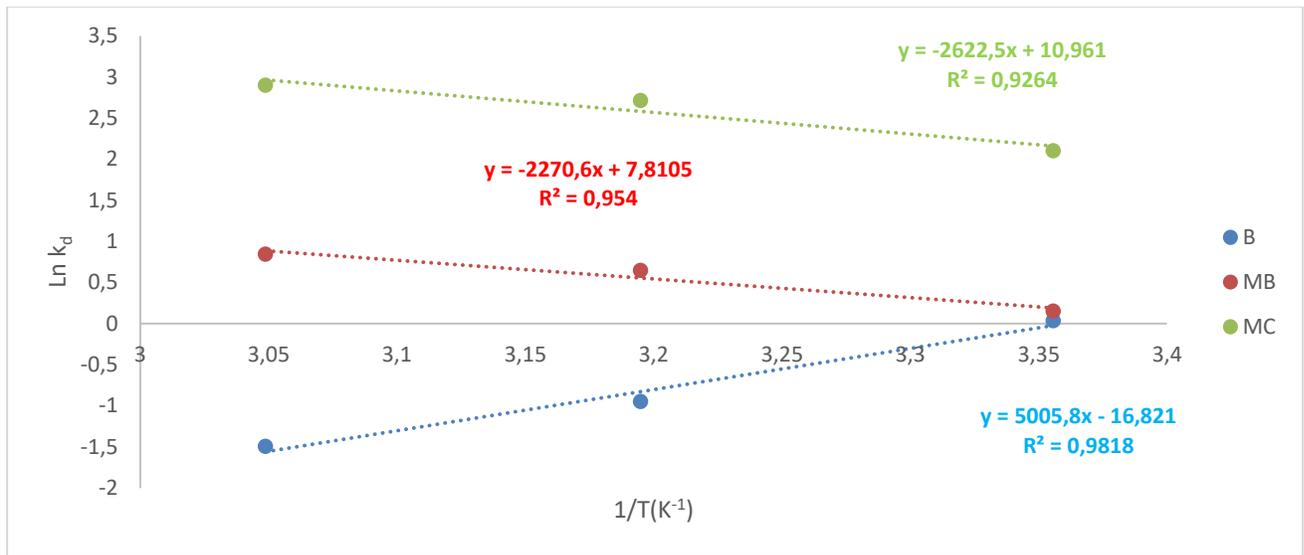
Le tracé linéaire est obtenu en portant  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température.

L'enthalpie standard,  $\Delta H^\circ$ , et l'entropie standard,  $\Delta S^\circ$ , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$  :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \dots\dots\dots \text{Eq III.3}$$

Les tracés de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  sur la figure III.9.



**Figure III.9** Evolution de  $\ln k_d$  en fonction de  $1/T$

**Tableau III.2** Grandeurs thermodynamiques relatives au bleu de méthylène

Echantillon	$\Delta H$ (kJ/mole)	$\Delta S$ (kJ/mole K)	$\Delta G$ (kJ/mole)		
			25C°	40C°	55C°
<b>B</b>	-41,613	1,398	0.08	2.46	4.88
<b>MB</b>	18,875	0,649	-0.36	-1.67	-2.29
<b>MC</b>	21,800	0,911	-5.19	-7.05	-7.89

L'analyse de paramètre de thermodynamique montre que la valeur positive de l'enthalpie  $\Delta H$  confirme que l'adsorption du bleu de méthylène sur nos matériaux (MB, MC) suit un processus endothermique et le matériau brut suivi un processus exothermique. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  entre 20 et 40 kJ/mol suggèrent que l'adsorption du colorant peut fonctionner principalement par adsorption physique pour les matériaux a synthétisée MC et MB [III.8].

La valeur négative de  $\Delta G^\circ$  indique que l'adsorption du colorant est spontanée et moins ordonnées à toutes les températures pour les deux matériaux modifie.

#### III.4.8. Isotherme d'adsorption

Le modèle d'isotherme de Langmuir est l'isotherme d'adsorption le plus connu de tous les isothermes l'adsorption décrivant et la capacité d'adsorption maximale peut être facilement calculée [III.9]. Le modèle isotherme de Freundlich est également utilisé pour l'étude de l'hétérogénéité des surfaces des adsorbants [III.10]. Les résultats d'adsorption de colorant sont représentés graphiquement sur la figure III.10 et III.11 et III.12 pour les matériaux B, MB et MC

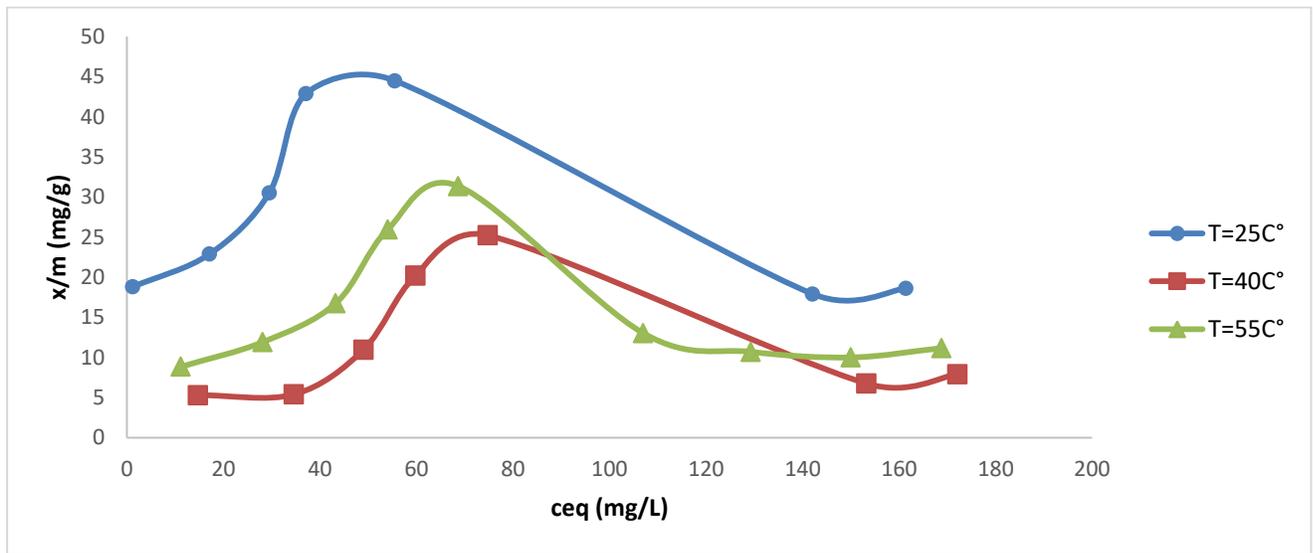


Figure III.10 isotherme d'adsorption du BM sur B

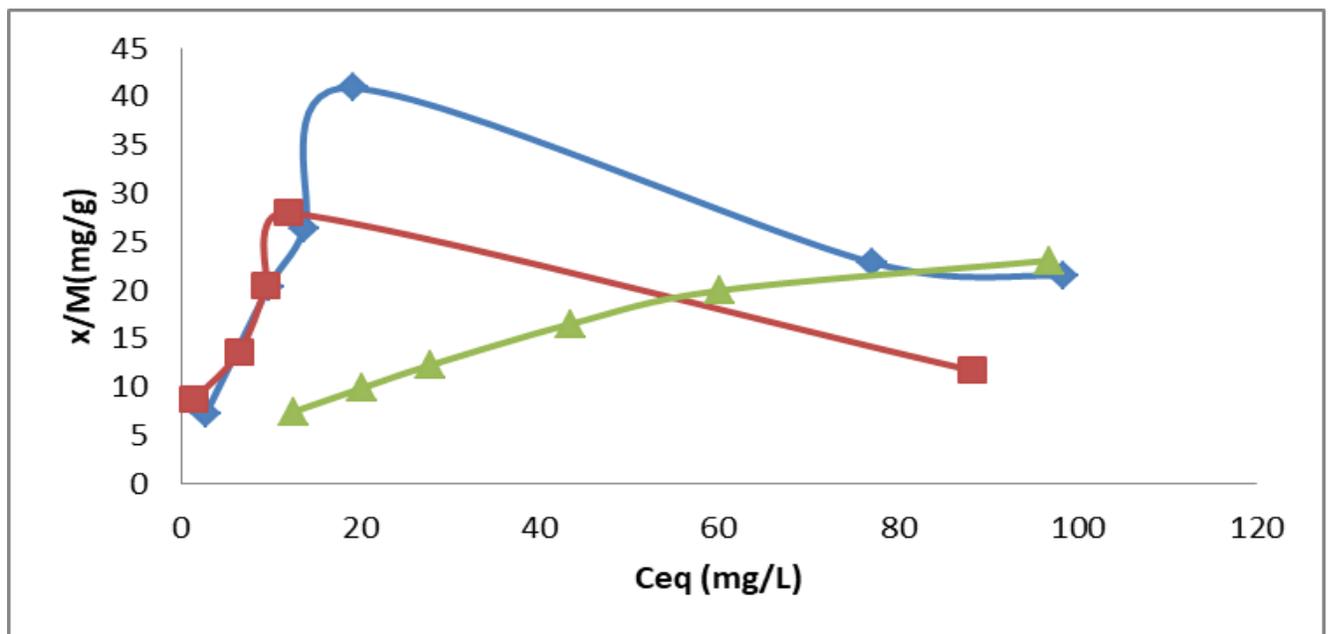
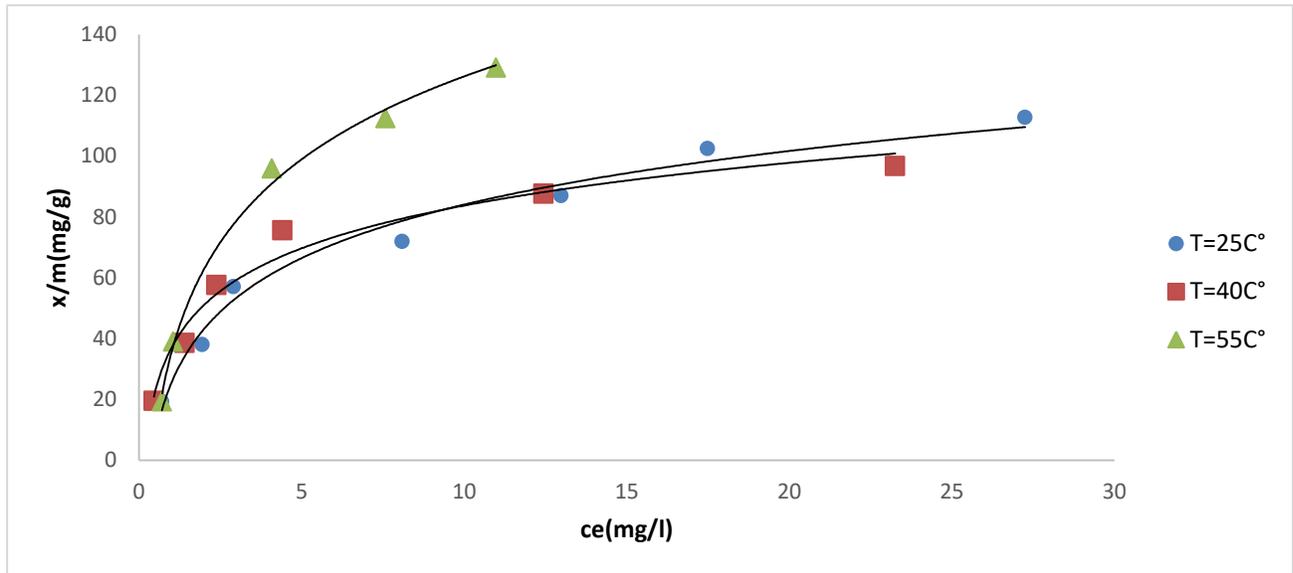


Figure III.11 isotherme d'adsorption du BM sur MB

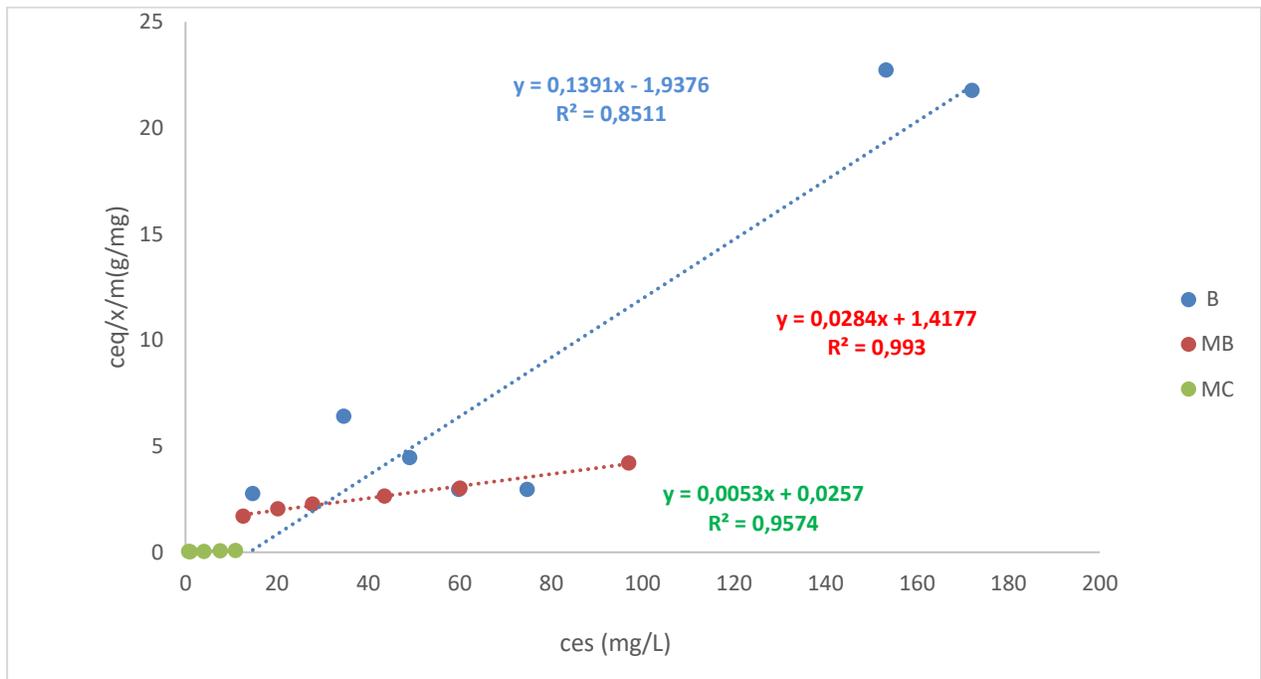


**Figure III.12** isotherme d'adsorption du BM sur MC

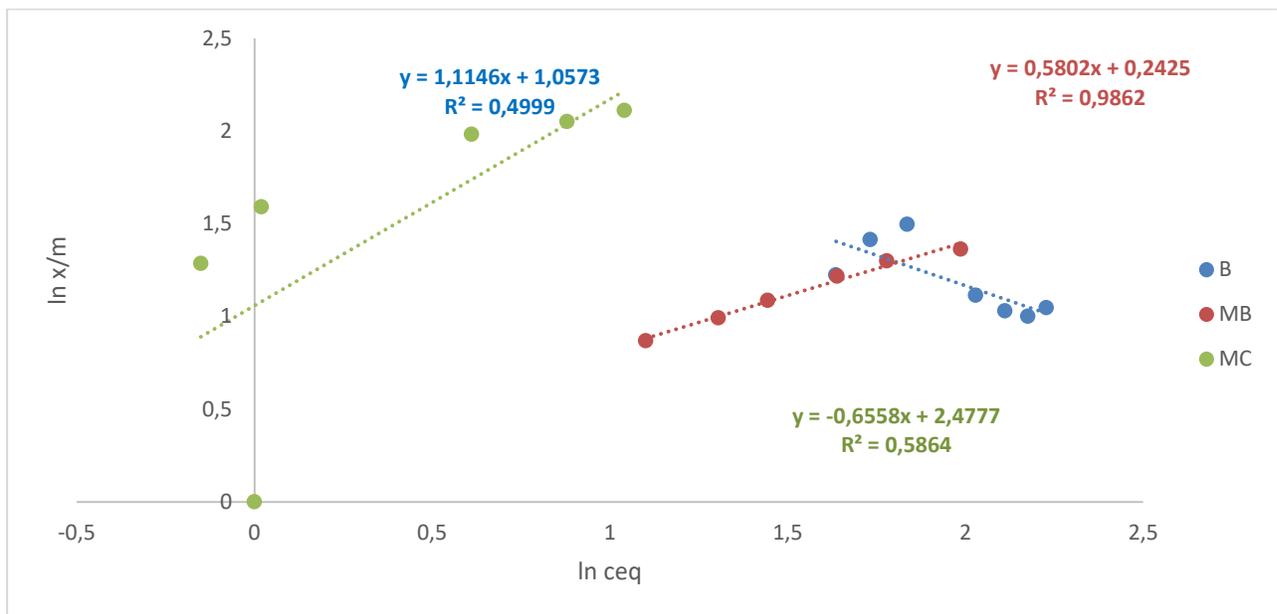
Les figures III.10 et III.11 et III.12 montre clairement que le matériau MC synthétisée au laboratoire a une grande capacité d'adsorption. La capacité d'adsorption augmente en fonction de la concentration initiale.

#### III.4.9. Modélisation des isotherme d' adsorption

Les résultats de modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu méthylène selon les modèles Langmuir et Freundlich sont figurant dans les figures (III.13 ,III.14 ) et le tableau



**Figure III.13** Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM



**Figure III.14** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM

**Tableau III.3** Les principaux paramètre Langmuir et Freundlich

Modèles	Langmuir			Freundlich		
	b (mg /g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	n	$K_F$ (L/mg)	$R^2$
B	7,18	1,93	0.8511	-0.6558	1,05	0.5864
MB	41,66	1,41	0.993	0.5802	0,24	0.9862
MC	188,67	0,025	0.9574	1.1146	2,47	0.4999

Les figures [III.13] et [III.14] présentent les formes linéarisées des modèles appliqués aux données expérimentales obtenues. Ces données ont été bien ajustées par le modèle isotherme de Langmuir avec  $R^2 > 0,99$  pour l'adsorption de colorant cationique par le biosorbant et les deux adsorbants considérés. La pente de la droite est reliée à la capacité d'adsorption de telle manière que plus la valeur de la pente est basse, plus la capacité d'adsorption est élevée. Les capacités d'adsorption de colorant par les matériaux B, MB et MC respectivement obtenues sont 7.18, 41.66 et 188.67 mg.

### Références

- [III.1] J Rivera-Utrilla, I Bautista-Toledo, MA Ferro-García and C Moreno-Castilla . Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption , journal of chemical technology and biotechnology,76 (2001 ) 1209–1215
- [III.2] Tharcila C. R. Bertolini, Juliana C. Izidoro, Carina P. Magdalena, Denise A. Fungaro. Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution onto Zeolites from Coal Fly and Bottom Ashes. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 5 (2013) 179-191
- [III.3] aicha Medjdoub Adsorption of synthesized seaurchin –based hydroxyapatite for suranol yellow and nickel ion recovery from aqueous media : kinetics and thermodynamique studies ,journal desalination and water treatment ;march 252(2022)348-360
- [III.4] H Khodja, A .Iddou,HAgudel,A .Aziz and shishkin, bioremoval of lead (II)and cadmium(II) in single and multicomponent system using pinicillium sp.key Eng Mater.762(2018)93-98
- [III.5] yasushi takeuchi and hironori arai ;removal of coexisting ion from wter byaddition of hydroxyapatit powder,journal of chimical engeneering japan ,23(1990)75-80
- [III.6] S. BEN-ALI, I. JAOUALI, S. SOUISSI-NAJAR, A. OUEDERNI, Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal, *Journal of Cleaner Production* 142 (2017) 3809-3821
- [III.7] E. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J. Moreno-Piraján, I. Anastopoulos, A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption., *J Mol Liq.* 273 (2019) 425–434
- [III.8] « Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif » Thèse doctorat l'université de 26 septembre, Mostaganem 2018

[ III.9] B. Meroufel , O. Benali , M. Benyahia , Y. Benmoussa , M.A. Zenasni. Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies; J. Mater. Environ. Sci. 4 (2013) 482-491

[III.10] Kifuani K.M., Mukana W.M., Ndelo D.P., Nsuadi F. et Mubo S. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. Rev. Cong. Sci. Nuc.18 (2002) 135 – 144

### Conclusion

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 matériau dans le processus d'adsorption du colorant bleu de méthylène ; Les matériaux MB et MC ont été préparés en utilisant un biosorbant B.

L'étude des facteurs (temps, 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 adsorbat/adsorbant pour B et MC de 30 minutes et 60 min pour MB, une dose des matériaux de 0.025 g.

D'après la classification de Giles et Coll, l'adsorption étudiée est de type L. Les isothermes de Langmuir et ont fourni les meilleures correspondances, avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,99. Les capacités d'adsorption de colorant par les matériaux B, MB et MC respectivement obtenues sont 7.18 ,41.66 et 188.67 mg/g.

Le comportement thermodynamique a révélé que l'adsorption du bleue de méthylène par le les matériaux étudié est spontanée et favorable.