

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم

Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem



قسم الكيمياء

Département de chimie

Date de dépôt..... Sous le n° :...../2017

**Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master
Spécialité : Analyses Spectrales en Chimie**

Thème

*Elimination de colorants synthétique par un
charbon actif préparé à partir d'un déchet
naturel*

Présenter par : BELHAMISSI Souheyla

Devant le jury composé de :

Président

Examineur

Encadreur : Pr. BELALIA Mahmoud

ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017

Sommaire

Introduction.....	(1)
-------------------	-----

Chapitre I : Les colorants

I. Généralités sur les colorants	(2)
I.1. Définition	(2)
I.2. Caractéristiques des colorants	(2)
I.3. Classification des colorants.....	(3)
I.4. Procédés d'élimination des colorants.....	(3)
I.4.1. Procédés chimiques.....	(3)
I.4.1.1. Les procédés d'oxydation classique	(3)
I.4.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)	(4)
I.4.2. Procédés physicochimiques	(4)
I.4.2.1. La coagulation-précipitation	(4)
I.4.2.2. Les techniques membranaires	(4)
I.4.2.3. L'échange d'ions	(5)
I.4.2.4. L'adsorption	(5)
I.5. définition de l'adsorption.....	(5)
I.5.1.Types d'adsorption	(5)
I.5.1.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)	(5)
I.5.1.2. L'adsorption physique (ou physisorption)	(6)
I.5.2. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant	(6)
I.6. Les adsorbants : propriétés générales.....	(7)
I.6.1. Principaux types d'adsorbants	(8)
I.6.2. Les propriétés des adsorbants	(8)
I.6.2.1. Structure poreuse.....	(8)
I.6.2.2. La surface spécifique	(9)

Sommaire

Chapitre II : Charbon actif

II. Généralité sur le charbon actif	(11)
II.1. Introduction	(11)
II.2. Aperçus bibliographiques sur la préparation des charbons actifs	(11)
II.2.1. Préparation de charbons actifs	(13)
II.2.2. La carbonisation	(14)
II.2.3. L'activation	(14)
II.2.3.1. L'activation physique	(14)
II.2.3.2. L'activation chimique	(14)
II.2.4. procédés d'adsorption sur un charbon actif	(15)
II.2.4.1. Charbon actif en poudre (CAP)	(15)
II.2.4.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre	(16)
II.2.4.1.2. Avantages du charbon actif en poudre	(16)
II.2.4.1.3. Inconvénients du charbon actif en poudre	(16)
II.2.4.2 Charbon actif granulé (CAG)	(17)
II.2.4.2.1. Utilisation du charbon actif granulé	(17)
II.2.4.2.2. Avantages du charbon actif granulé	(17)
II.2.4.2.3 Inconvénients du charbon actif granulé	(18)

Chapitre III : Préparation du charbon actif

III. Préparation du charbon actif	(19)
III.1. Caractérisation du charbon actif	(19)
III.1.1. Indice d'iode	(19)
III.1.1.1. Définition	(19)
III.1.1.2. Méthode iodométrique	(19)
III.1.1.3. Détermination de l'indice d'iode	(19)
III.2. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})	(20)
III.2.1. Protocole expérimental	(20)

Sommaire

Chapitre IV : Etude de l'élimination des colorants

IV.1. Caractéristiques des colorants	(22)
IV.1.1. Bleu de méthylène.....	(22)
IV.1.2. Orange II	(23)
IV.1.3. Etablissement des courbes d'étalonnage	(23)
IV.2. Etude de l'élimination des colorants	(25)
IV.2.1. Etude cinétique	(25)
IV.2. 2. Effet du pH	(28)
IV.2.3. Modèle d'isothermes	(29)
IV.2.3.1. Modèle de Langmuir	(31)
IV.2.3.2. Modèle de Freundlich	(32)
IV.2.4. l'influence de la température.....	(33)
IV.2.5.Regénération	(35)
Conclusion.....	(37)
Références bibliographiques	(38)

Introduction générale

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, leur rejet dans la nature est susceptible d'entraîner une pollution de la nappe phréatique et des eaux de surface. Les conséquences de ces rejets sont d'une part une diminution des ressources en eau potable et une perturbation des équilibres de l'écosystème.

Ainsi, au cours de la dernière décennie, des efforts ont été déployés pour développer des

Adsorbants peu coûteux sous forme de charbon actif, zéolites naturelles et les adsorbants à base de plantes aquatiques [1] pour le traitement des eaux usées.

Il est maintenant reconnu que l'élimination des colorants à l'aide d'adsorbants peu coûteux dérivés de déchets agricoles est un processus efficace et économique pour le traitement de l'eau. Ainsi, une grande variété de déchets agricoles tels que la sciure de bois [2], les cendres de la bagasse de canne à sucre [3, 4], la coquille de riz [5], ont été utilisées comme alternatives peu coûteuses aux adsorbants coûteux.

L'objectif de notre travail, consiste à éliminer les colorants, bleu de méthylène et l'orange II, par adsorption sur un charbon actif préparé à partir d'un déchet agricole.

Ce travail est subdivisé en quatre parties :

- La première partie consiste en une synthèse bibliographique sur les charbons actifs et les différents colorants textiles et leurs méthodes de traitement.
- La deuxième partie est consacrée à la préparation et la caractérisation du charbon actif.
- La troisième partie porte sur l'étude cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que l'influence du PH et la température sur l'adsorption des colorants (bleu de méthylène et orange II) sur le charbon actif.
- Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel de nos résultats.

Liste des figures

Figure I-1 Principe du phénomène de l'adsorption	(7)
Figure I-2 Les différents types de pores	(9)
Figure I-3 La surface interne et externe d'un adsorbant	(10)
Figure II-2 Charbon actif en poudre	(16)
Figure II-3 Charbon actif granulé.....	(17)
Figure III-1 Représentation du pH_{pcz} du charbon actif	(21)
Figure IV-1 Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène	(24)
Figure IV-2 Courbe d'étalonnage du l'Orange II.....	(24)
Figure IV-3 Cinétique d'adsorption pour le Bleu de méthylène	(26)
Figure IV-4 Cinétique d'adsorption pour l'Orange II.....	(26)
Figure IV-5 Pseudo second ordre pour Bleu de méthylène	(27)
Figure IV-6 Pseudo second ordre pour l'Orange II	(27)
Figure IV-7 Effet du pH pour Bleu de méthylène	(28)
Figure IV-8 Effet du pH pour l'Orange II.....	(29)
Figure IV-9 Isothermes d'adsorption du Bleu de méthylène	(30)
Figure IV-10 Isothermes d'adsorption du l'Orange II	(30)
Figure IV-11 Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de méthylène	(31)
Figure IV-12 Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du l'Orange II	(31)
Figure IV-13 Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de méthylène	(32)
Figure IV-14 Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du l'Orange II.....	(32)
Figure IV-15 Effet de la température sur l'adsorption du Bleu de méthylène	(33)
Figure IV.16. Effet de la température sur l'adsorption du l'Orange II	(34)
Figure IV.20. Comparaison de la quantité adsorbée de BM par le charbon actif après la première utilisation et deux cycles de régénération	(13)

Liste des tableaux

Tableau I.1. Groupements chromophores et auxochromes	(2)
Tableau I.3. Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	(8)
Tableau IV-1 Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène (BM)	(22)
Tableau IV-2 Caractéristiques physico-chimiques d'orange II.....	(23)
Tableau IV-3 Paramètres cinétiques d'adsorption du pseudo second ordre pour le BM et l'Orange II.....	(28)
Tableau IV-4 Les paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich pour le BM et l'Orange II.....	(33)
Tableau IV-5 Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption du BM et l'Orange II	(35)

I. Généralité sur les colorants :**I.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.

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [6]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [7].

I.2. caractéristiques des colorants :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [8]. Le **tableau I-1** donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [9].

Tableau I-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes [8].

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

I.3. Classification des colorants :

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [10].

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur mode d'application sur les substrats ou de leur structure chimique.

La seconde classification est fondée sur la nature du groupe d'atomes responsable de la coloration du composé, c'est-à-dire sur la nature du chromophore. Les colorants les plus importants sont les colorants azoïques, comme par exemple le rouge Congo. Ces colorants représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes et ils ont un domaine d'application très large. Les autres colorants importants sont les colorants du triphénylméthane, comme le magenta et le violet de méthyle, les colorants de la phtaléine, les colorants aziniques, comme le mauve, et les colorants anthraquinoniques, comme l'alizarine.

Une nouvelle famille importante de colorants est celle des phtalocyanines, de couleur bleue ou verte, qui ont une structure chimique semblable à celle de la chlorophylle.

Une teinture est un colorant ou un pigment chimique utilisé pour colorer le verre, le papier, les textiles ou le bois. Sa formulation est à base d'alcool, d'huile ou d'eau. Une teinture est transparente et moins épaisse qu'une peinture ou qu'un revêtement, et elle pénètre dans la structure du matériau sur lequel elle est appliquée. En recherche, un colorant peut être utilisé pour faire apparaître par microscopie des petites structures transparentes.

L'industrie textile représente 70 % de l'utilisation des colorants. [11]

I.4. Procédés d'élimination des colorants :

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique :

I.4.1. Procédés chimiques :

I.4.1.1. Les procédés d'oxydation classique :

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour

l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [12].

I.4.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA) :

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène [13].

I.4.2. Procédés physicochimiques :

I.4.2.1. La coagulation-précipitation :

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe³⁺ ou Al³⁺ [14]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine.

I.4.2.2. Les techniques membranaires :

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc. Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [15,16] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

I.4.2.3. L'échange d'ions :

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [17].

I.4.2.4. L'adsorption :

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur.

A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [18].

I.5. Définition de l'adsorption :

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 [8]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I.5.1 Types d'adsorption :**I.5.1.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption) :**

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat 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. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [19]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [20].

I.5.1.2. L'adsorption physique (ou physisorption) :

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/mol [19].

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [21]. La physisorption est rapide et réversible.

I.5.2. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant :

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [22,23].

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes [24].

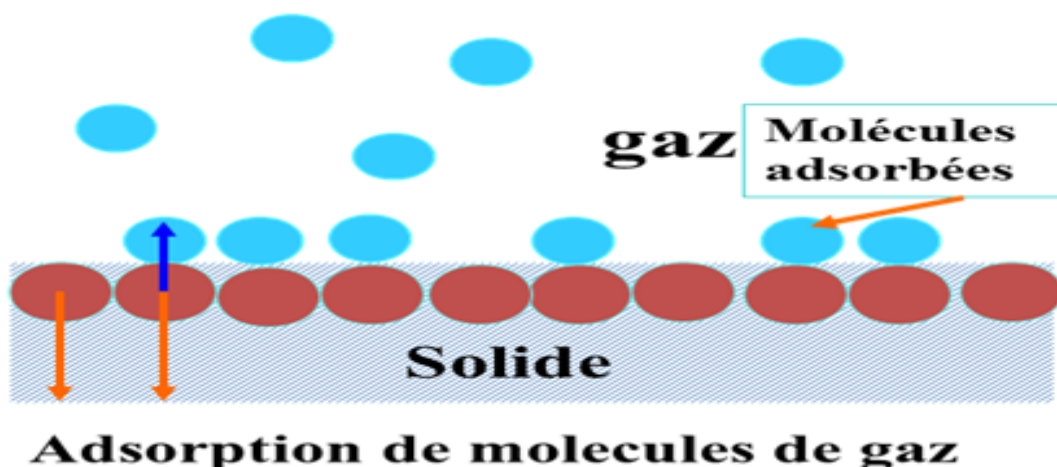


Figure I-1 : Principe du phénomène de l'adsorption.

I.6. Les adsorbants : propriétés générales :

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [25]. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à 100 m².g⁻¹ et pouvant atteindre quelques milliers de m².g⁻¹[26].

Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm.

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [27].

I.6.1. Principaux types d'adsorbants :

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le **tableau I-3**.

Tableau I-3: caractéristiques des principaux adsorbants industriels [28].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.6.2. Les propriétés des adsorbants :

I.6.2.1. Structure poreuse :

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux en cm³.g⁻¹, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (**Figure I-2**). Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

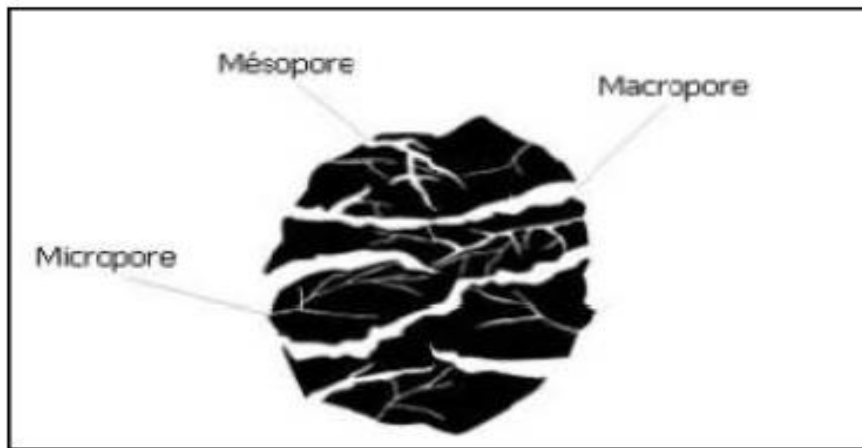


Figure I-2 : Représentation schématique des différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption.

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [26].

I.6.2.2. La surface spécifique :

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant **figure I-3**.

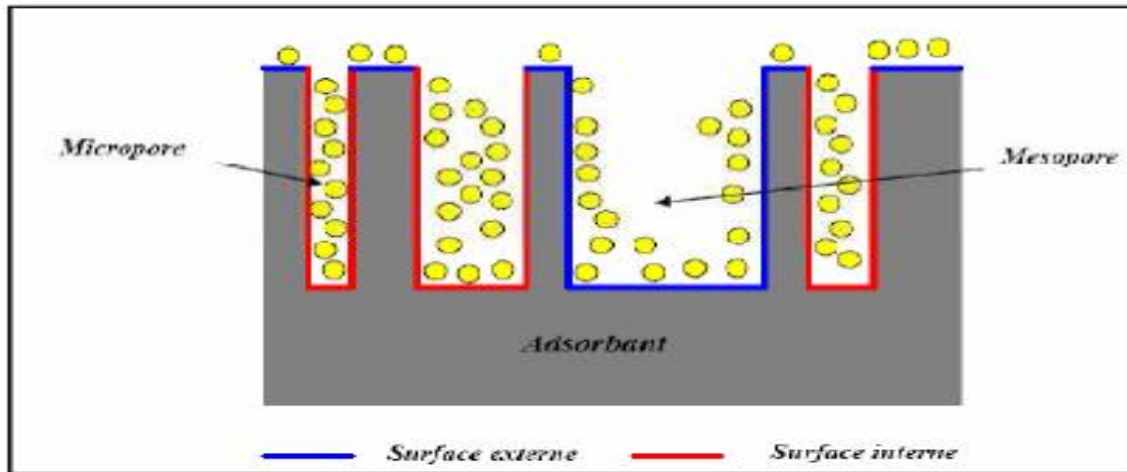


Figure I-3: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores et la surface externe représente par les mésopores.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [29].

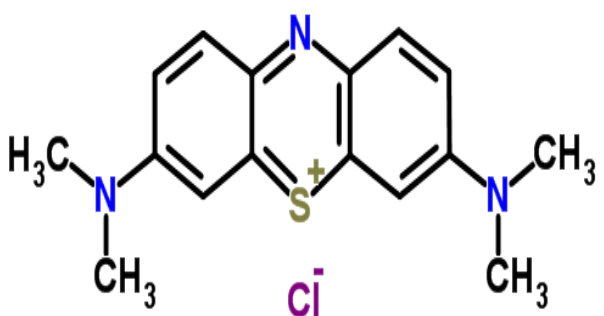
Notre choix s'est porté sur les colorants, bleu de méthylène (BM) et orange II.

IV.1 Caractéristiques des colorants :

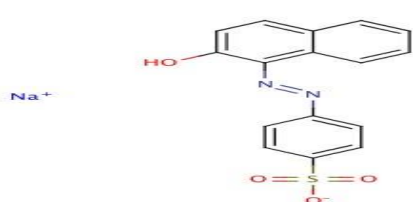
IV.1.1 Bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants communs des effluents colorés [64]. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [64,65,66,67].

Tableau IV-1 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène :

Nom Usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$)	319.86
Solubilité dans l'eau	Elevée
λ_{max} (nm)	663
Structure chimique	

IV.1.2 Orange II :**Tableau IV-2 :** Caractéristiques physico-chimiques d'orange II :

Nom Usuel	Orange II
Formule chimique	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Masse moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$)	350.32
Solubilité dans l'eau	Elevée
λ_{max} (nm)	485
Structure chimique	

IV.1.3. Etablissement des courbes d'étalonnage :

Avant d'établir la courbe d'étalonnage par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui est 660 nm pour le bleu de méthylène et 485 pour l'orange II.

L'établissement de la courbe d'étalonnage pour les deux colorants se fait par la préparation d'une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle des dilutions successives sont préparés pour avoir différentes concentrations de solutions filles.

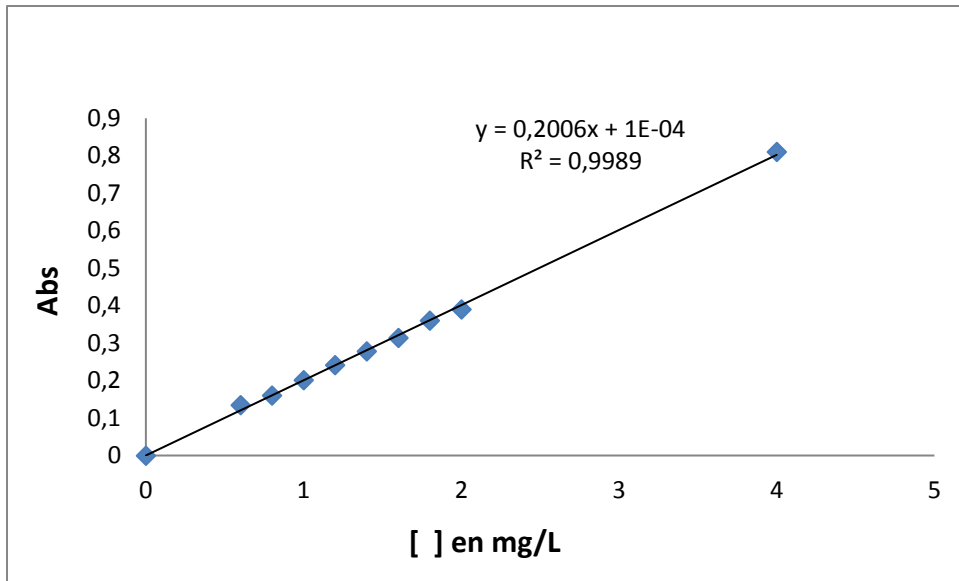


Figure IV-1 : Courbe d'étalonnage du BM.

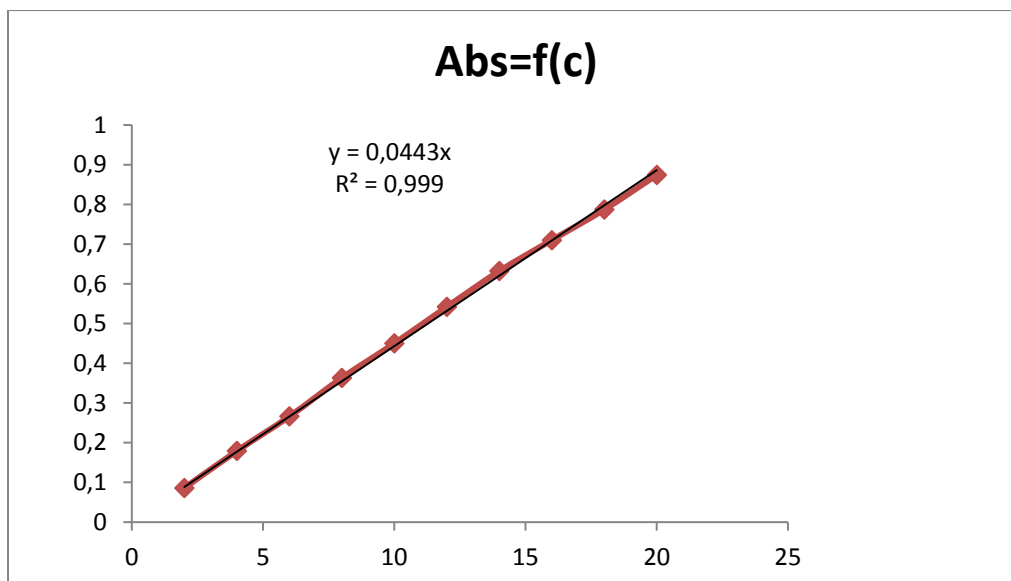


Figure IV-2 : Courbe d'étalonnage du l'Orange II

Discussion :

La droite $C = f(\text{Abs})$ montre clairement que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour une concentration entre 0-100mg/L pour les deux colorants, avec un coefficient de régression $R^2=0,9989$ pour BM et $R^2=0,999$ Ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire.

IV.2 Etude de l'élimination des colorants :

IV.2.1 Etude cinétique :

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants [68].

0,05 g du charbon actif est mis en suspension dans des solutions de 25 ml du BM ou de l'Orange II de concentration initiale C_0 (200mg.L⁻¹). La série des flacons fermés est disposée sur une plaque d'agitation multipostes à température ambiante.

Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 680 t/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés par centrifugation. L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads} = f(t)$ (**Figure IV-3** et **Figure IV-4**).

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit [68]:

$$Q_{ads} = (C_0 - C_e) * V / M \quad (IV.1)$$

Où :

Q_{ads} : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (ml).

C_0 et C_e : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).

M : la masse de l'adsorbant en (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R.

Le rendement d'élimination des colorants est défini par:

$$R\% = (C_0 - C_e) / C_0 * 100 \quad (IV.2)$$

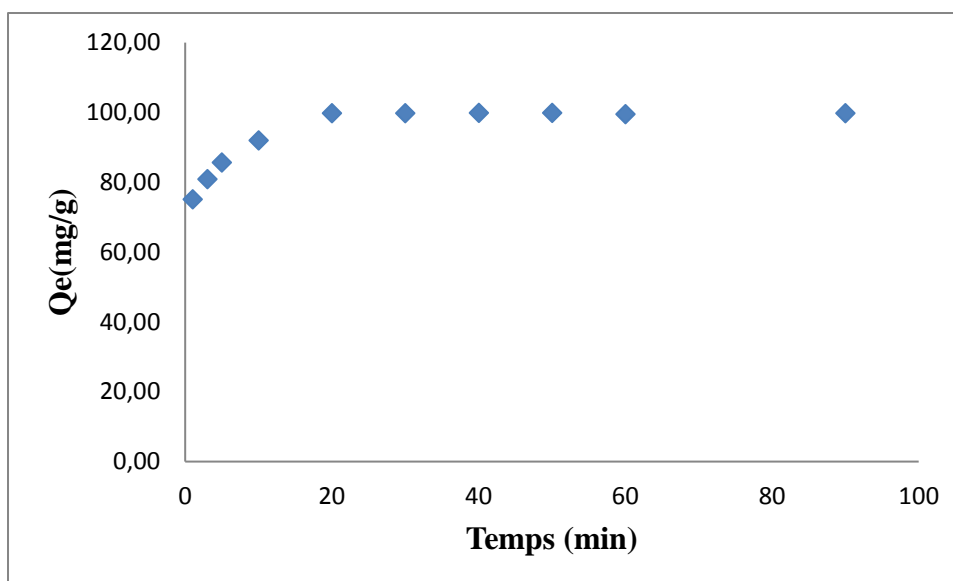


Figure IV-3 : Cinétique d'adsorption du BM.

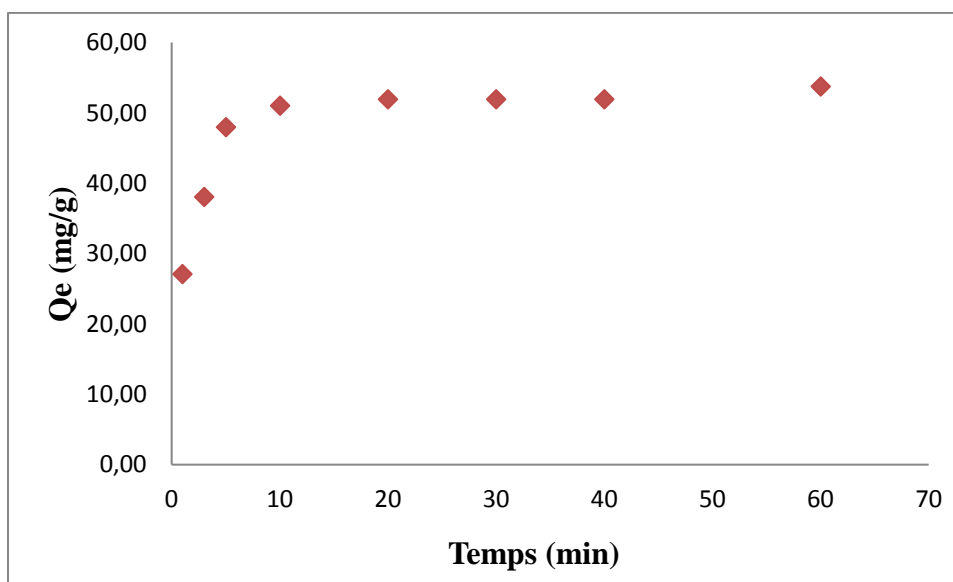


Figure IV-4 : Cinétique d'adsorption de l'Orange II.

Discussion :

L'évolution de Q en fonction du temps (**Figure IV-3** et **Figure IV-4**) montre que la cinétique de BM et l'Orange II présente deux étapes distinctes, la première est rapide tandis que la seconde est lente. Nous considérons que l'adsorption sur le charbon est un processus rapide pour les deux colorants, puisque on obtient un temps d'équilibre avoisinant de 10 min. Au-delà la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 90 min de réaction.

Pour la suite de notre travail, nous avons néanmoins choisi de mener nos expériences en prolongeant le temps de contact à 1 heure.

Comme le montre la **figure IV-5** et la **figure IV-6**, les cinétiques d'élimination du bleu de méthylène et de l'orange II s'accordent mieux avec le modèle du pseudo second ordre avec des coefficients de corrélation R^2 proches de l'unité. En revanche, l'application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour établir la cinétique d'élimination des deux polluants donne de médiocres coefficients de corrélation R^2 .

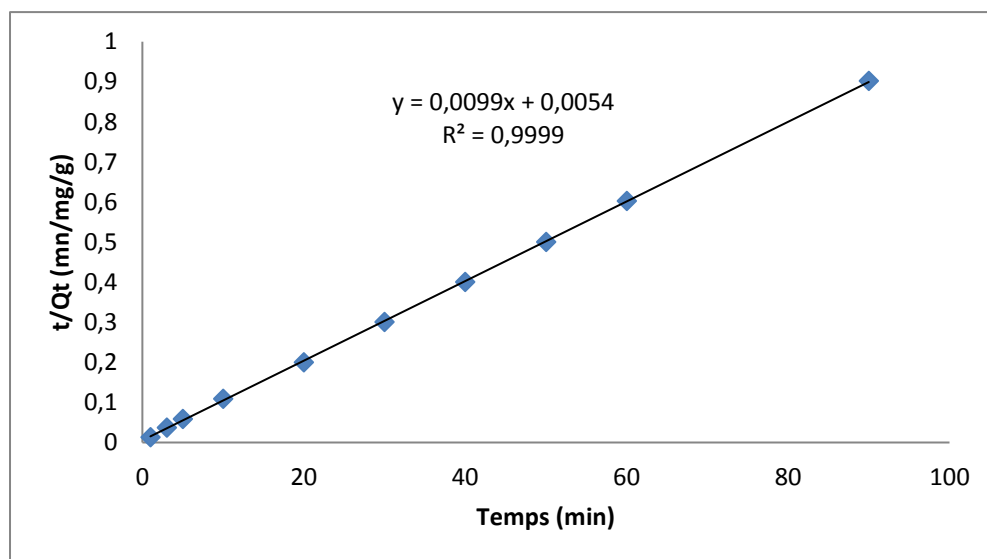


Figure IV-5 : Pseudo second ordre pour le Bleu de méthylène

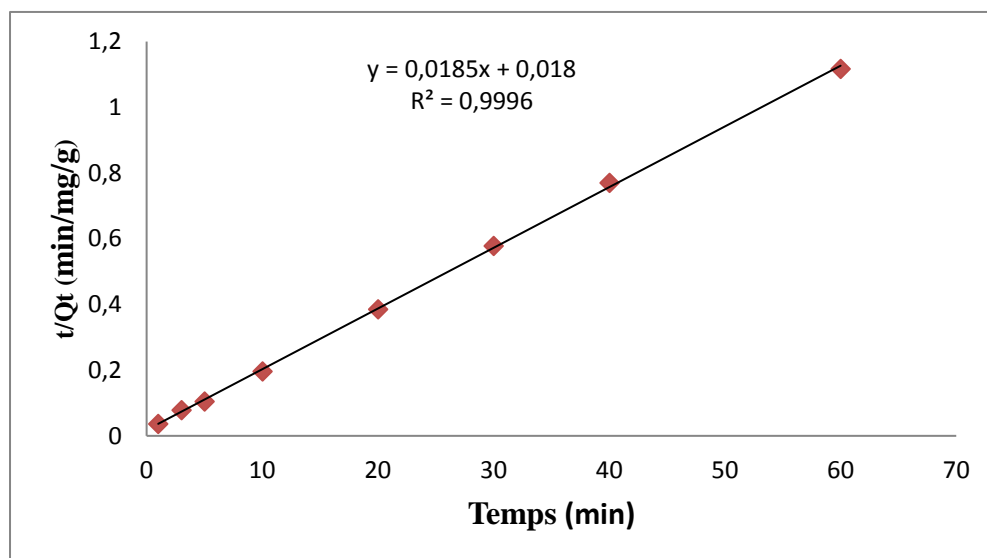


Figure IV-6 : Pseudo second ordre pour l'orange II.

Les paramètres du modèle cinétique sont regroupés dans le **tableau IV-3**.

Tableau IV-3. Les paramètres du modèle cinétique pseudo second ordre appliqué à l'élimination du bleu de méthylène et de l'orange II.

Polluants	Q _{e. exp} (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _{eq.cal} (mg g ⁻¹)	R ²
Bleu de méthylène	98,88	0,0162	111,111	0,9999
Orange II	51,92	0,019	54,054	0,9996

IV.2.2. Effet du pH :

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [69], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer :

- 1) la charge de la surface de l'adsorbant,
- 2) le degré d'ionisation de l'adsorbat,
- 3) le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [70].

L'étude de l'influence du pH a été réalisée avec une concentration de 200 mg/l des colorants dans 25 ml de solution, avec une quantité de charbon de 50 mg à différentes valeurs de pH (comprises entre 2-12), avec un temps d'équilibre de 1 heure.

Les résultats sont représentés sur les **figures IV-7** et **figures IV-8**

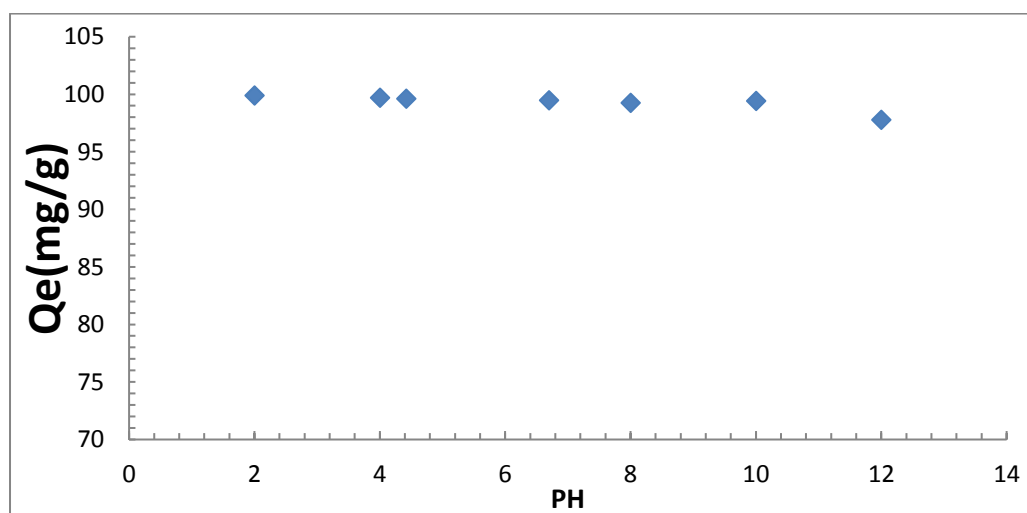


Figure IV-7. L'influence pH du pour le BM.

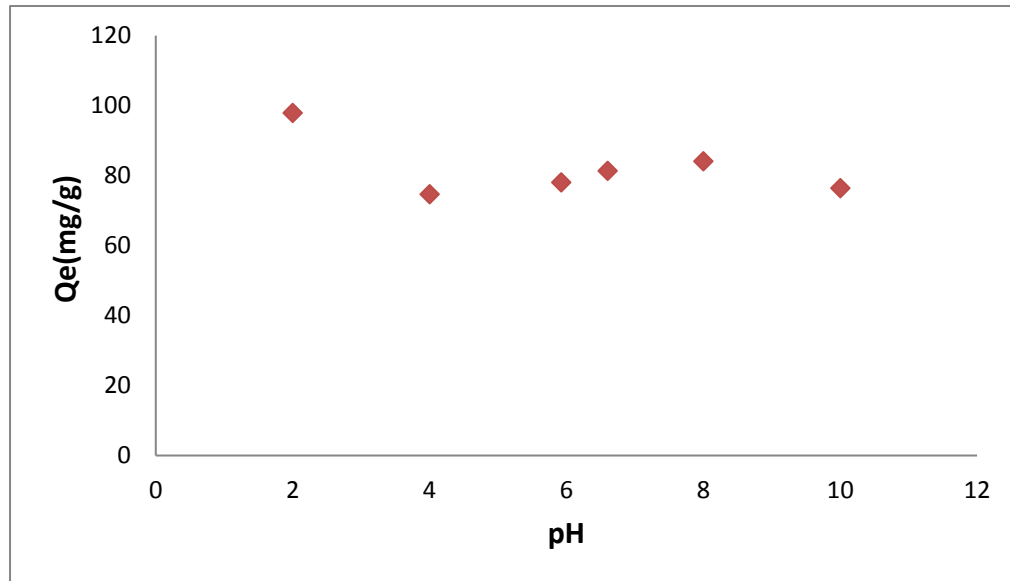


Figure IV-8 : L'influence pH du pour l'Orange II.

Discussion :

La **figure IV-7** montre que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène en fonction du pH que cette dernière reste constante dans le domaine du pH étudié de la faible valeur du pH_{pcz} (2,3) qui indique que la charge de la surface du matériau est négative dans le domaine du pH étudié. Ce résultat suggère que le mécanisme d'élimination est un processus d'échange ionique. Par contre, la **figure IV-8** montre une capacité d'adsorption élevée vers le $pH=2$ et diminue et reste constante au-delà de la valeur du pH_{pcz} . Cela s'explique par le fait que le colorant orange II est un colorant basique.

IV.2.3. Modèles d'isothermes :

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du BM et du l'Orange II sur la quantité adsorbée (mg/g) a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (10–600 mg/l) pour le BM et (10-400mg/l) pour l'Orange II. Les isothermes d'adsorption mesurées à température ambiante de 25°C sont représentées sur la **figure IV-9** et **figure IV-10**.

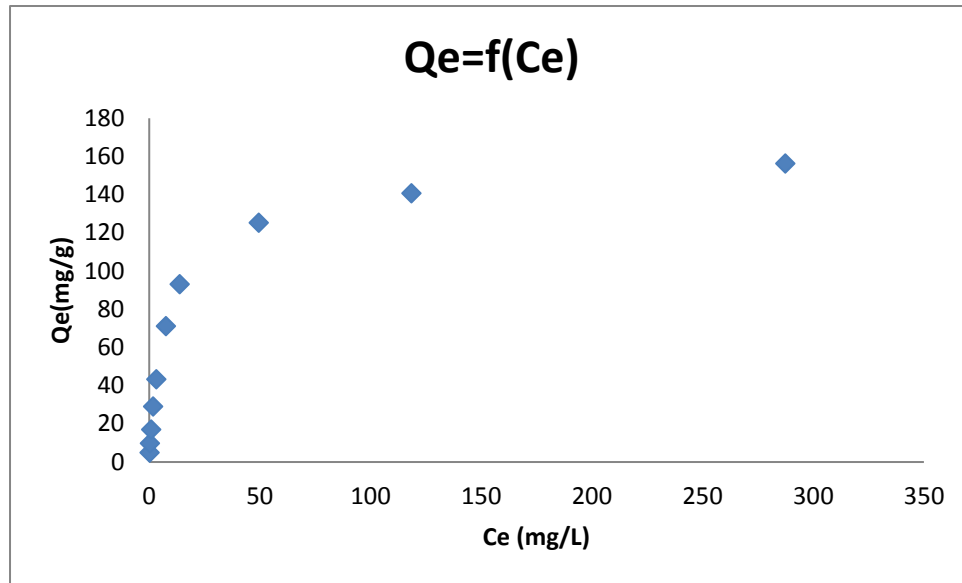


Figure IV-9 : Isothermes d'adsorption du BM.

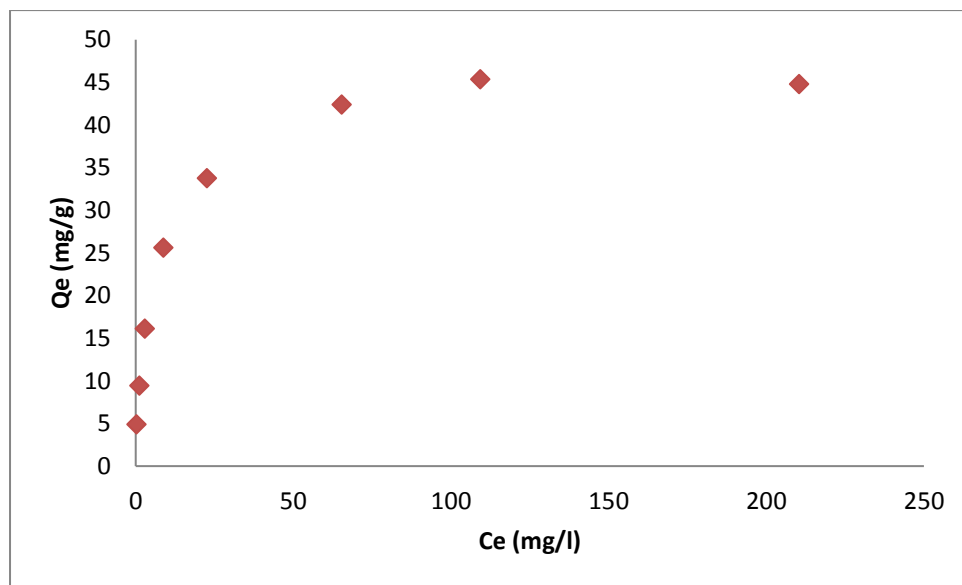


Figure IV-10. Isothermes d'adsorption du l'Orange II.

Discussion :

D'après les deux figures, il en ressort que les tracés suivent une isotherme de type I. C'est pourquoi nous avons testé les modèles de Freundlich et Langmuir pour déterminer l'adéquation ou non de nos résultats.

IV.2.3.1. Modèle de Langmuir :

L'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_0 \cdot b + C_e/Q_0 \quad (\text{IV. 3})$$

Le trace de la courbe $C_e/Q_e = f(C_e)$ permet de déterminer les valeurs de Q_0 et b

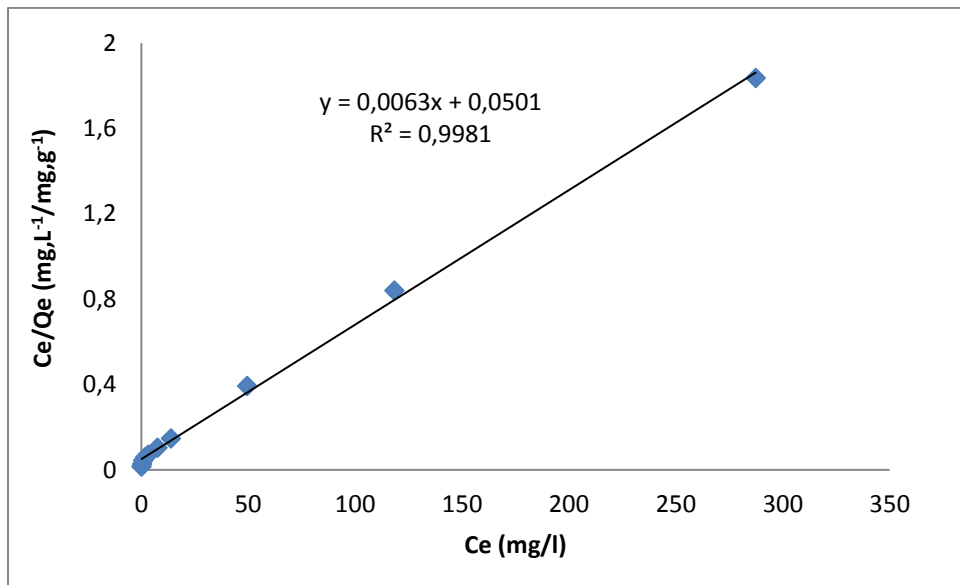


Figure IV-11. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BM.

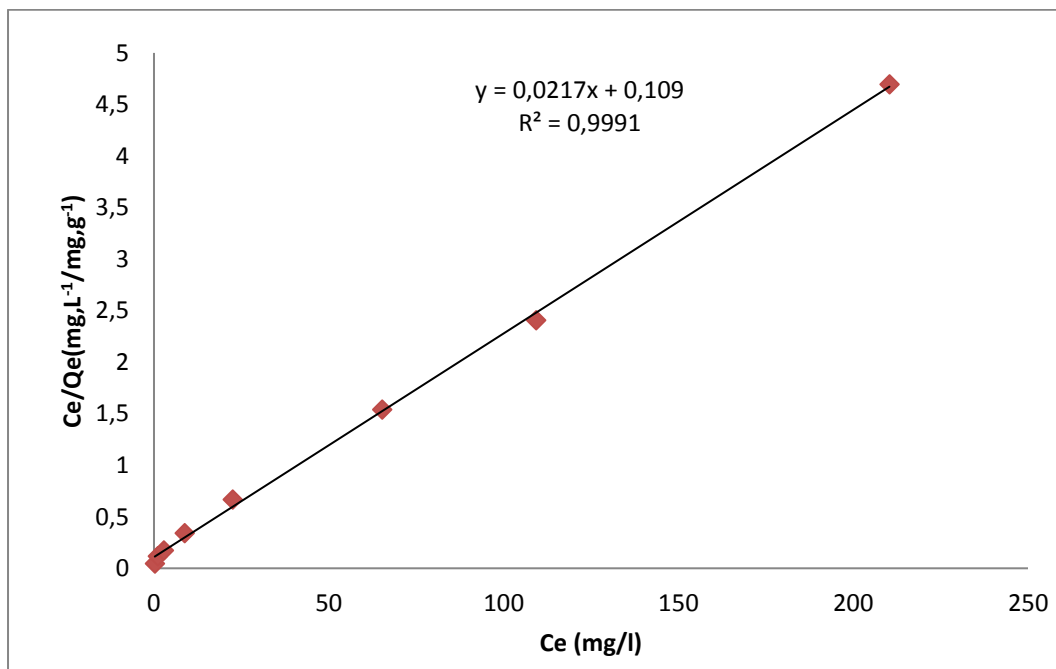


Figure IV-12. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption de l'Orange II.

IV.2.3.2. Modèle de Freundlich :

L'équation du modèle de Freundlich peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\ln Q = 1/n \cdot \ln C_e + \ln K \quad (\text{IV.4})$$

Le tracé de la courbe $C_e/Q = f(C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich.

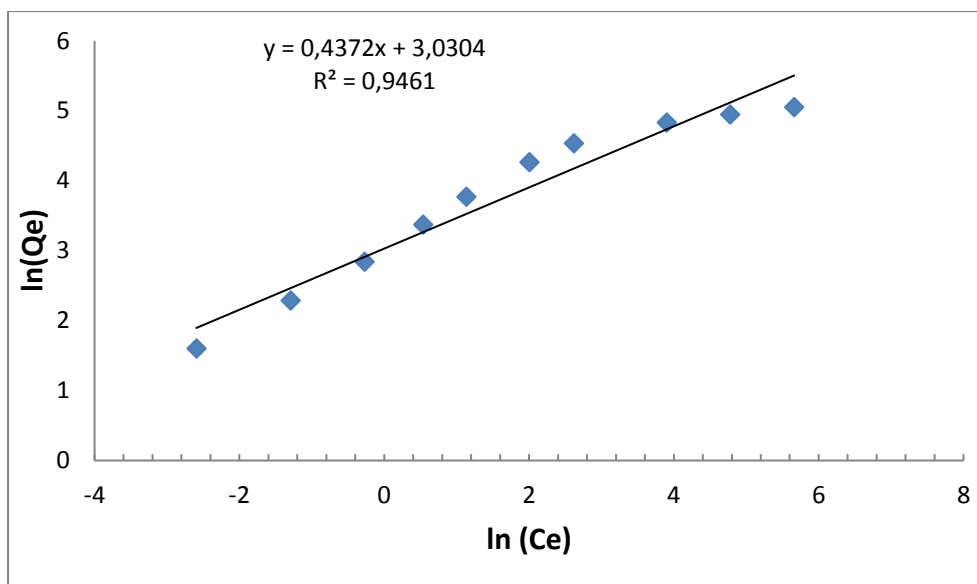


Figure IV-13. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BM.

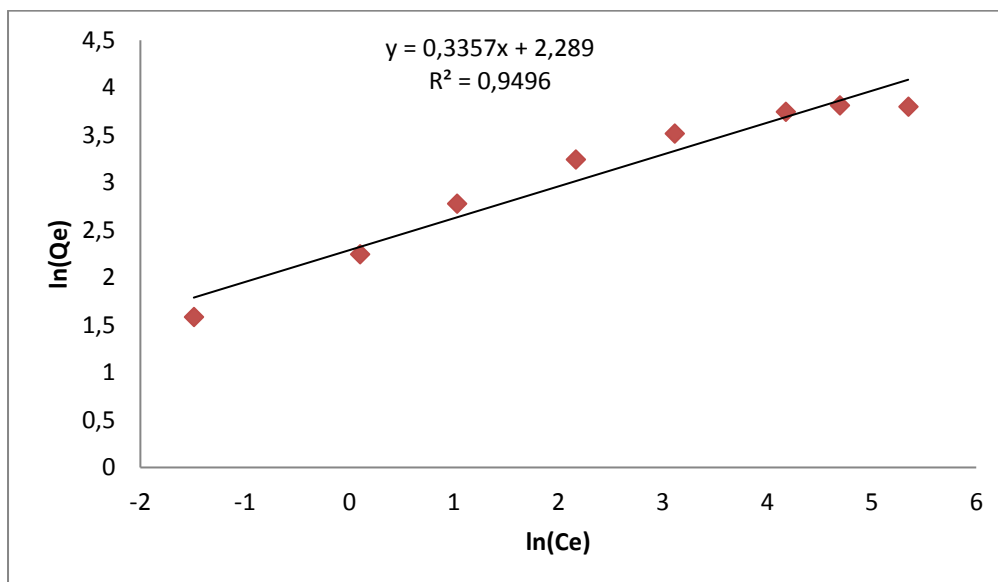


Figure IV-14. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption de l'Orange II.

Il en ressort à partir des coefficients de détermination que les résultats expérimentaux suivent les deux modèles ; Langmuir et Freundlich avec une bonne adéquation du modèle de

Langmuir par rapport à celui de Freundlich, 0,998 contre 0,946 pour le bleu de méthylène. Les paramètres des deux modèles sont regroupés dans le **tableau IV-4**.

Tableau IV-4. Les paramètres des isothermes d'adsorption.

Modèle	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
	R ²	b	Q ₀	pen	R ²	K	n	pen
Orange II	0,9991	0,1991	46,0829	0,0217	0,9496	9,8651	2,9789	0,3357
BM	0,9981	0,1257	158,7302	0,0063	0,9461	20,7055	2,2873	0,4372

IV.2.4. Influence de la température :

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions des colorants (25ml) à un pH=4,2 pour BM et à un pH=5,92 pour l'Orange II, plongées dans un bain marie thermostat pour préserver la température désirée constante, les valeurs des températures étudiées étaient (25, 45 et 55). Le temps de contact est de 60 min. Les résultats sont représentés sur la **figure IV-15** pour le BM et la **figure IV-16** pour l'Orange II:

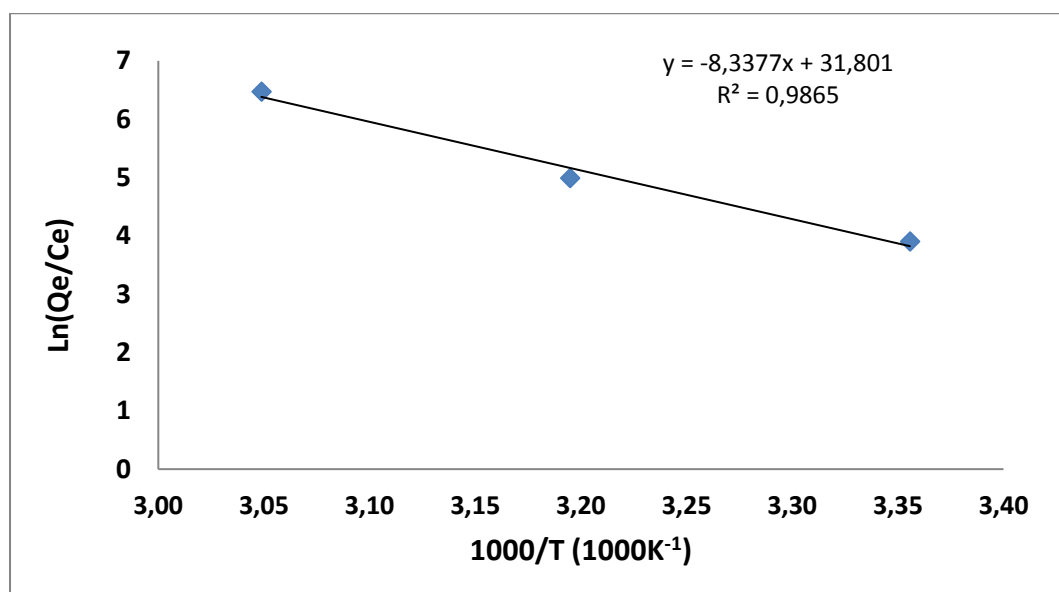


Figure IV-15 : L'influence de la température sur l'adsorption pour le BM.

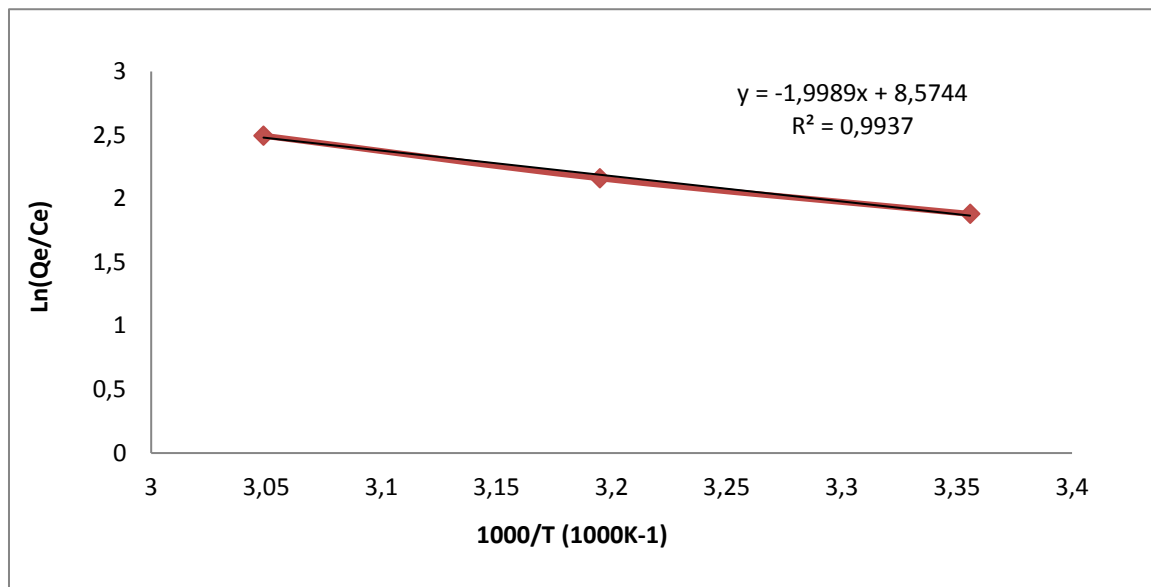


Figure IV-16 : L'influence de la température sur l'adsorption pour l'Orange II.

Discussion :

Le trace de la droite $\ln(Q_e/C_e) = f(1000/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS et ΔH à partir de l'ordonnée et de la pente.

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG , enthalpie ΔH et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{IV.5})$$

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (\text{IV.6})$$

Où :

ΔH : l'enthalpie (kJ/mol), ΔS : l'entropie en (J/mol. K), T: la température en kelvin

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol.K), Q_e : la quantité adsorbée (mg/g), et C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l).

L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous indique si le phénomène est exothermique ou endothermique.

Tableau IV-5 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de BM et l'Orange II par le charbon actif.

Paramètres	ΔS (J/mol.k)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)		
			298	313	328
Orange II	71,2875616	16,6188546	-21227,0745	-22296,3879	-23365,7014
BM	264,393514	69,3196378	-78719,9475	-82685,8502	-86651,753

- La valeur positive de ΔH a montré que le processus est endothermique.
- ΔS peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption.
- La valeur négative de ΔG indique le processus d'élimination est spontané.
- ΔG décroît quand la température augmente montrant ainsi que l'élévation de la température favorise l'élimination.

IV.2.5. Régénération et réutilisation des matériaux :

La matière saturée en Bleu de méthylène est préparée en utilisant de suspension de 50 mg de matière dans 50 ml de BM de concentration 200mg/L. Après une heure de temps de contact, les suspensions sont centrifugées et la concentration en BM est déterminée par spectrophotométrie d'adsorption atomique. La matière récupérée est séchée dans l'étuve à une température de 80 °C.

Puis la matière est pesée et grâce à la masse on prend le volume de l'éthanol. Les suspensions sont agitées pendant une heure et centrifugées, puis séchées dans l'étuve, le matériau est réutilisé pour la sorption de BM pour deux cycles.

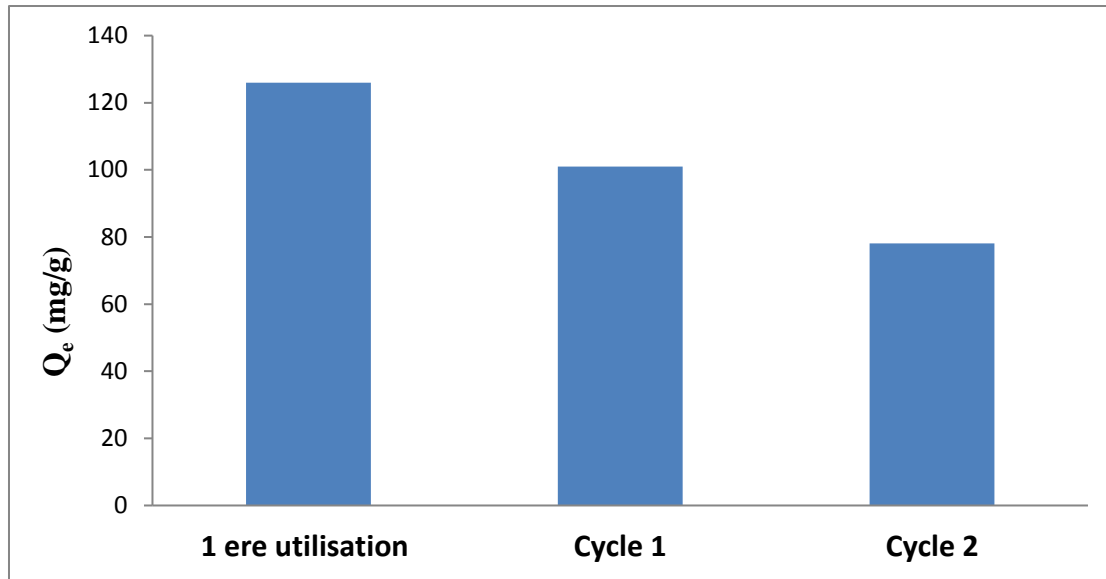


Figure IV-17 : Comparaison de la quantité adsorbée de BM par le charbon actif après la première utilisation et deux cycles de régénération.

Discussion :

L'élimination de BM par charbon actif a donné une quantité (Q_e) égal à **100,998 mg/g** pour le premier cycle et **78,055 mg/g** pour le 2^{ème} cycle.

La réutilisation de ce matériau après régénération nous a permis d'obtenir des taux d'élimination applicables.

II. Généralité su le charbon actif

II.1. Introduction :

Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisés pour enlever seulement les différents types de colorants [22,23, 30, 31,32] mais sont également employés pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les ions en métal [33, 34,35], les phénols [36, 37,38], les hydrocarbures chlorés [39], les substances humiques [40], les composés organiques qui causent le goût et l'odeur [41,42]...etc. Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour enlever la couleur et d'autres polluants des pertes de textile.

II.2. Aperçus bibliographiques sur la préparation des charbons actifs :

Il y a plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture, nous allons présenter quelques études. Parmi ces études, on cite :

El Nemr et al. [43] ont étudié l'adsorption de direct N bleu 106 sur CA synthétisé à partir de pelés d'orange, ils ont trouvé que ce CA a un avenir comme adsorbant pour l'élimination des colorants anioniques.

Dawood et Sen [44] ont étudié l'élimination de rouge gongo à partir des solutions aqueuses par pin cru et un cône de pin traité par un acide (HCl). Ils ont constaté que l'adsorption de rouge gongo sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de RG, le temps de contact, la température de système et elle diminue avec l'augmentation de pH de la solution et la quantité d'adsorbant utilisée.

Hameed et Nasuha [45] ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène sur un charbon actif préparé à partir de résidu du thé, modifié par hydroxyde de sodium (NaOH), qui évalué son efficacité dans l'élimination de BM. Ils ont trouvé bon résultat pour l'élimination des colorants cationiques avec un adsorbant moins cher. Avec une maximum quantité adsorbée 242.11mg/g.

Gaspard et al. [46] ont fait une étude comparative de l'adsorption de bleu de méthylène et du phénol sur un charbon actif préparé à partir de la racine de vétiver par voie chimique ont utilisé H_3PO_4 comme agent activant. Le but été de déterminer les principales caractéristiques de charbon préparé à savoir la caractérisation de leur porosité, de leurs groupes fonctionnels à

la surface et d'arriver à mieux comprendre la relation qui existe entre leur structure poreuse de l'adsorbant et les polluants,. Les résultats ont montré que le BM (masse moléculaire élevée 373.9 g/mole) s'adsorbe mieux que le phénol (94.1g/mole) sur les mésopores ou les micropores large de charbon actif et les groupements acide tel que le groupement carboxylique favorise l'adsorption de BM et les groupement basiques favorise l'adsorption du phénol.

Abdullah et al. [47] ont étudié l'élimination des colorants cationiques sur un charbon actif préparé à partir de la bagasse de canne à sucre. L'étude a conclu que leur groupes fonctionnels à la surface et 0.026 pour la basicité et 0.381 pour l'acidité. Les colorants cationiques besoin d'acidité élevée et lorsque $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de pH de la solution.

Ahmed et Rahman [48] ont étudié la préparation de charbon actif à partir de résidu du café par activation physico-chimique pour l'éliminer brillant orange de remazol 3R (ROB3R) à partir des solutions aqueuse. Les résultats ont montré que l'adsorption de ROB3R est favorable à pH acide et la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ROB3R, le temps de contact et la température de solution. Les résultats aussi ont montré que les isothermes d'adsorption obtenues sont de type Langmuir.

Pérez et al. [49] ont trouvé que le charbon activé obtenu par voie chimique par carbonisation et activation des noyaux d'olives, en présence de KOH est très efficace pour l'élimination des métaux lourds et d'autres polluants des eaux. La comparaison de leurs résultats avec ceux d'autres chercheurs qui ont utilisés le charbon actif commercial a montré que le pouvoir d'adsorption du charbon actif préparé par les noyaux d'olives est plus élevé que le pouvoir d'adsorption des autres charbons actifs commerciaux. Les isothermes d'adsorption sont de type I.

Mohammad Asadullah et al. [50] ont trouvé que le charbon actif préparé par l'activation chimique des bâtons de jute employant de ZnCl_2 a une surface spécifique élevée (2304m²/g)et fortement poreux, qui est plus favorable pour l'adsorption du colorant de la solution. On l'a réfléchi sur l'adsorption du vert brillant. Le facteur de séparation de Langmuir a été obtenu entre 0 et 1, qui est une valeur favorable pour une adsorption efficace du colorant.

Lei Yu et yong-ming Luo [23] ont préparé un charbon actif mesoporous (CAM) par une activation chimique en présence de ZnCl_2 . Le résultant a été démontré que l'adsorbant est efficace pour l'élimination des colorants anioniques et cationiques dans le soluté. Les données

d'équilibre pour les deux colorants (bleu de méthylène et méthyle orange) ont été mieux décrites par le modèle d'isotherme de Langmuir. L'énergie libre d'adsorption calculée à partir du modèle de Dubinin- Radushkevich indique que le processus d'adsorption était de nature physique. Encore d'étude thermodynamique confirmé que le processus d'adsorption des deux colorants étaient spontanément et le modèle cinétique suivi le modèle de pseudo-second ordre.

Djilali et al. [51] ont démontré que les résidus d'agricultures, résidus du café, graines de melon et de peau orange, peut-être employés comme les matières premières pour produire les charbons actifs peu coûteux et efficaces. L'efficacité de ces matériaux a été examinée en utilisant deux polluants organiques communs: o-nitrophénol et p-nitrotoluène. L'élimination de ces composés s'est étendue de 70 à 90% pour tous les adsorbants, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est entre 75 et 135 minutes. Une analyse cinétique a prouvé que le mécanisme de l'adsorption dépend de l'adsorbant et que chacun des trois matériaux montre des capacités très semblables d'adsorption. L'adsorption d'o-nitrophénol peut être décrite par le modèle de pseudo-second-ordre. Ce modèle peut être employé pour décrire l'adsorption du p-nitrotoluène dans les solutions diluées seulement. En conclusion, sont croyé que le charbon actif obtenu à partir des résidus du café, graines de melon et de peau orange peut être employé pour purifier les eaux résiduaires continent des polluants organiques.

Reffas et al. [52] ont adsorbé le bleu de méthylène et rouge nylosan sur un charbon actif préparé à partir du résidu du café; par pyrolyse et activation avec H_3PO_4 . Pour différents rapports d'imprégnation: 30, 60, 120 et 180 % en poids. Les résidus du café ont été comparés à un charbon actif commercial et ils ont trouvé pour le rapport 180 %, le charbon obtenu avait une surface spécifique très proche de celle du charbon actif commercial, de ce fait les quantités adsorbées sur le charbon préparé étaient comparable à celles adsorbées sur le charbon actif commercial.

II.2.1 Préparation du charbon actif :

En littérature, ils existent plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique. La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études [53,54]. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique [55].

II.2.2 La carbonisation :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [56]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [57].

II.2.3 L'activation :

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [58]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

II.2.3.1 Activation physique :

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisat par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydant, sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [59].

II.2.3.2 Activation chimique :

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le précurseur est imprégné avec H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [59].

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges [59].

II.2.4 procédés d'adsorption sur un charbon actif :

Le charbon actif est disponible généralement sous deux formes : poudre et granulé [61] :

II.2.4.1 Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.177 mm comme CAP.



Figure II-2 : Charbon actif en poudre

II.2.4.1.1 Utilisation du charbon actif en poudre :

- Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.
- Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

II.2.4.1.2 Avantages du charbon actif en poudre :

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.

- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

II.2.4. 1.3 Inconvénients du charbon actif en poudre :

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
- La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

II.2.4.2 Charbon actif granulé (CAG) :

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm) [62].



Figure II-3 : Charbon actif granulé

II.2.4.2.1 Utilisation du charbon actif granulé :

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une

durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous. Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.

II.2.4.2.2 Avantages du charbon actif granulé :

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

II.2.4.2.3 Inconvénients du charbon actif granulé :

- Durée de vie limitée.
- Préfiltration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux: tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

III. Préparation du charbon actif :

Dans un premier temps, la matière brute et broyée puis tamisée. L'activation est réalisée au moyen de l'acide phosphorique H_3PO_4 , 40g de matière brute est imprégnée avec 200ml d'une solution de H_3PO_4 (40%), le mélange est agité pendant 3h puis filtré, après filtration on met le filtre dans l'étuve pendant 24h (70°), puis on le met dans des creusets et faire la pyrolyse.

La pyrolyse a été effectuée dans un four programmateur de température $700^\circ C$ pendant 3h, puis imprégné dans un filtre et verser 100ml de solution de HCl (0,1N) puis laver avec l'eau distillé, jusqu'à attendre un pH entre 6-7. après dans l'étuve $100^\circ C$ pendant 24h.

III.1 Caractérisation du charbon actif :

III.1.1 Indice d'iode :

III.1.1.1 Définition :

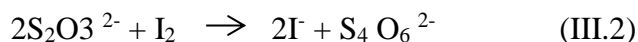
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon actif. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0,02N [63].

III.1.1.2. Méthode iodométrique :

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



III.1.1.3. Détermination de l'indice d'iode :

Pour déterminer l'indice d'iode du charbon actif, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5%.
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, 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 50 ml du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, 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 ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = 0,001 \cdot V' / 2 \quad (\text{III.3})$$

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

$$D = (0,01/R)^{0,165} \quad (\text{III.4})$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = [126,91 - (v' \cdot 27,92)] \cdot D / m \quad (\text{III.5})$$

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin d'évaluer la microporosité de l'adsorbant préparé, nous avons mesuré cet indice.

La valeur de l'indice d'iode du charbon actif étudié, d'après les résultats obtenus, est importante (**345,85 mg/g**). Cela montre que l'activation chimique par H_3PO_4 permet d'obtenir un matériau de microporosité bien développée.

III.2. pH de 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. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé.

III.2.1. Protocole expérimental :

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0.15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl de différents pH.

Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{pcz} du charbon. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure III.1**

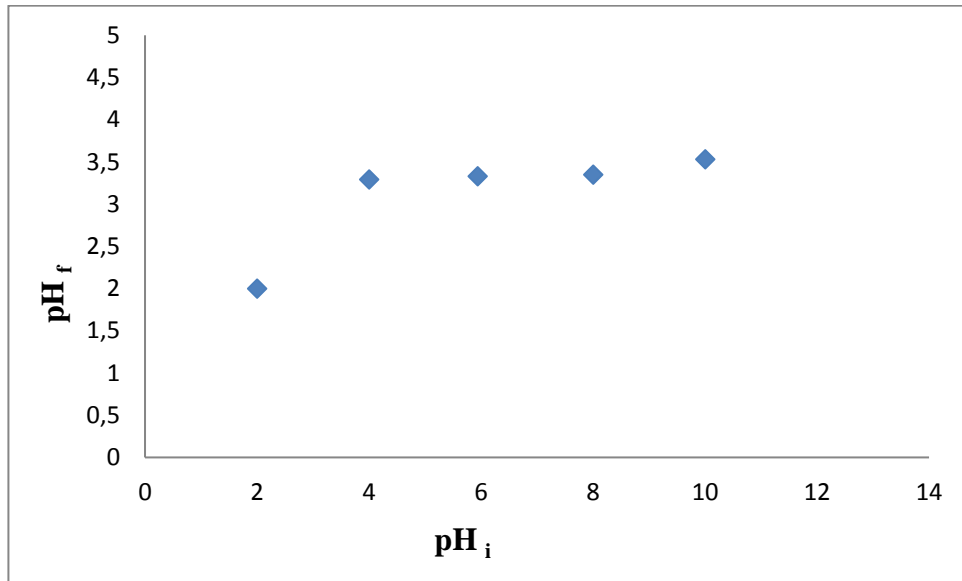


Figure III.1: Représentation du pH_{pcz} pour le charbon actif.

Discussion :

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface du charbon étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface du charbon étant chargée négativement. D'après les résultats obtenus, la valeur de pH_{pcz} obtenu égale à 2. Cela indique que le colorant est chargé négativement, à pH du soluté inférieur à $\text{pH}_{\text{pcz}}=2$, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption.

Conclusions générales

Dans ce travail nous avons étudié l'élimination des colorants, bleu de méthylène et l'orange II par un charbon actif préparé à partir d'un déchet naturel.

L'étude cinétique de l'élimination des deux colorants a montré que l'adsorption sur le charbon est un processus rapide pour les deux colorants, puisque on obtient un temps d'équilibre avoisinant de 10 min. les cinétiques d'élimination du bleu de méthylène et de l'orange II s'accordent mieux avec le modèle du pseudo second ordre avec des coefficients de corrélation R^2 proches de l'unité.

L'étude thermodynamique a révélée :

- La valeur positive de ΔH a montré que le processus est endothermique.
- La valeur négative de ΔG indique le processus d'élimination est spontané.
- ΔG décroît quand la température augmente montrant ainsi que l'élévation de la température favorise l'élimination.

L'étude des isothermes présente une allure de type II et les résultats de la modélisation sont en bonne adéquation du modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich.

L'examen des résultats de l'étude des isothermes fait ressortir que la quantité maximale adsorbée est de **111.111 mg/g** pour le bleu de méthylène et de **54.054 mg/g** pour l'orange II. Cette différence est due au fait, la surface du charbon actif est négatif au PH de notre étude, donc il élimine mieux les colorant cationique (bleu de méthylène) que les colorant anionique (orange II).

L'étude de la régénération de notre charbon actif a montre des quantités d'élimination de **100,998 mg/g** pour le 1^{er} cycle et **78,055 mg/g** pour le 2^{ème} cycle.

- [1] V.K. Gupta, A. Rastogi, Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 407–414.
- [2] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 969–977.
- [3] V.K. Gupta, I. Ali, Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste, *J. Colloid Interface Sci.* 271 (2004) 321–328.
- [4] V.K. Gupta, D. Mohan, S. Sharma, Removal of lead from wastewater using bagasse flyash—a sugar industry waste material, *Sep. Sci. Technol.* 33 (1998) 1331–1343.
- [5] M. Akhtar, S. Iqbal, A. Kausar, M.I. Bhangar, M.A. Shaheen, An economically viable method for the removal of selected divalent metal ions from aqueous solutions using activated rice husk, *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 75 (2010) 149–155.
- [6]: **G.Simont**. Guide des techniques de l’ennoblissement textile. Chapitre 11, Edition industrie textile (1982).
- [7]: **J.Griffiths**. Developpement in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction, Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).
- [8] N. Barka. L’élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [9] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [10] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 629–641.
- [11] Site web: <http://www.perso.orange.fr/bruno-valentin/colorants.htm>. Aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.
- [12] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. Les principales techniques d’épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Paris (2007).
- [13] O. Joseph. Etude du potentiel d’utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d’effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [14] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21 (2000) 1147-1155.
- [15] N.P. Cheremisinoff. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.

Références bibliographiques

- [16] S.A. Avlonitis, I. Poullos, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination* 221 (2008) 259–267.
- [17] T. Robinson, G. Mcmullan, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Technology*, 77 (2001) 247-255.
- [18] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426.
- [19] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [20] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [21] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, *springer-Verlag, Berlin*, (1989) p. 37-90.
- [22] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 646-653.
- [23] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental chemical Engineering* 2 (2014) 220-229.
- [24] Benderdouche, N. Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique, Ph.D. Thèse, Département De Chimie, Université de L'U.S.T-ORAN.2004.
- [25] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur,- Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003), p1-8.
- [26] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [27] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1 (2007).
- [28] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.
- [29] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- [30] F.A. Digiano, A.S. Natter. Disperse dye-carrier interactions on activated carbon. *J. Water Pollut. Control Fed.* 49 (1977) 235–244.

- [31] G.M. Walker, L.R. Weatherley. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water Res.* 33 (1999) 1895–1899.
- [32] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N.A. Ahmad. Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons. *Sep. Sci. Technol.* 36 (2001) 91–102.
- [33] R.W. Kuennen, R.M. Taylor, K. Van Dyke, K. Groenevelt. Removing lead from drinking water with a point-of-use GAC fixed-bed adsorber. *J. Am. Water Works Assoc.* 84 (1992) 91–101.
- [34] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais. Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons. *Carbon* 36 (1998) 11–17.
- [35] C. Gabaldon, P. Marzal, A. Seco, J.A. Gonzalez. Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 1039–1053
- [36] J.S. Zogorski, S.D. Faust, J.H. Haas. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 55 (1976) 329–341.
- [37] J.T. Paprowicz. Activated carbons for phenols removal from wastewaters. *Environ. Technol.* 11(1990) 71–82.
- [38] P.A.M. Mourao, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon* 44 (2006) 2422–2429.
- [39] K. Urano, E. Yamamoto, M. Tonegawa, K. Fujie. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Water Res.* 25 (1991) 1459–1464.
- [40] M.C. Lee, J.C. Crittenden, V.L. Snoeyink, M. Ari. Design of carbon beds to remove humic substances. *J. Environ. Eng. ASCE* 109 (1983) 631–645.
- [41] M.E. Flentje, D.G. Hager. Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. *J. Am. Water Works Assoc.* 56 (1964) 191.
- [42] S. Lalezary, M. Pirbazari, M.J. McGuire. Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-and odor-producing organics. *J. Am. Water Works Assoc.* 78 (1986) 76–82.
- [43] K. Azza, A. El Nemer, A. EL-Sikaily, A. Ola. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *Hazardous Materials* 165(2009) 100-110.
- [44] S. Dawood, T.K. Sen. Removal of anionic dye Gongo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetic, mechanism and process design, *Water Research* 46 (2012)1933-1946.
- [45] N. Nasuha, B.H. Hameed. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea, *Chemical Engineering* 166 (2011) 783-786.
- [46] of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *Hazardous Materials* 165 (2009) 1029-1039.
- [47] M. Farahani, S. R. S. Abdullah, S. Hosseini, S. Shojaeipour, M. Kashisaz. Adsorption based cationic dyes using the carbon active sugarcane bagasse. *Procedia Environmental*

Sciences 10 (2011) 203-208.

[48] M. A. Ahmad, N. K. Rahman. Equilibrium, kinetic and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk- based activated carbon, *Chemical Engineering* 170 (2011) 154-161.

[49] M.L. Martinez, M.M. Torres, C.A. Gusman, D.M. Maestri, Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Ind. Crops Prod.*, 23 (2006) 23-28.

S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J-J. Ehrhardt, S. Gaspard. Adsorption studies

[50] M. Asadullah, M. Asaduzzaman, M.S. Kabir, M.G. Mostofa, T. Miyazawa. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 437–443.

[51] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Engin. J.* 189-190 (2012) 203-212.

[52] A. Reffas. Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir d marc du café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-constantine, 12 (2010).

[53] N. El Hannafi, M.A. Boumakhla , T. Berrama, Z. B.endjama. Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modeling and optimization. *Desalination* 223 (2008) 264-268.

[54] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*. 317 (2012) 9-14.

[55] M. Gueye, J. Blin, C. Brunschwing. Etude de la syntèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H₃PO₄. Journées Scientifiques du 2iE. Campus 2iE Ouagadougou, 6 ème édition 4-8 avril 2011.

[56] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37 (1998) 335-356.

[57] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).

[58] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 (2007) 1129-1138.

[59] Blanco Castro, J., Bonelli, P.R., Cerella, E.G. and Cukierman, A.I. 2000. Phosphoric Acid

Activation of Agricultural Residues and Bagasse From Sugar Cane : Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 4166-4172.

[60] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.

Références bibliographiques

- [61] Belayachi.H, "Préparation et caractérisation d'un support adsorbant à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organiques dans les solutions simples et binaires". Thèse de Magister. Département de chimie. Université de Mostaganeme.(2009)
- [62] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,(2007).
- [63] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [64] 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.
- [65] Lei Yu, Yong-ming lu. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 220-229.
- [66] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011) xxx, xxx-xxx.
- [67] 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.
- [68] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218 (2011) 226-233.
- [69] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409 (2013) 112–122.
- [70] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.