

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE  
L'INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° D'ORDRE : D..... /2018

Thèse pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES  
SPECIALITE : CHIMIE

Présentée par

M<sup>lle</sup> BAHNES Zohra

**Activation des noyaux de jujube pour l'obtention  
d'un charbon actif**

Date de soutenance : 26 / 09 / 2018

Devant le Jury

Président	M. Benaouda BESTANI	Pr	Université Abdelhamid Ibnbadis - Mostaganem
Examineur	M. Mohamed SASSI	M.C.A	Université ibn-khaldoun- Tiaret
Examineur	M. Abdelaziz BENDRAOUA	Pr	U.S.T- Mohamed Boudiaf -Oran
Examineur	M. Laurent DUCLAUX	Pr	Université de Savoie-Mont Blanc (France)
Examineur	M. Aissa BELOUATEK	Pr	Université Abdelhamid Ibnbadis - Mostaganem
Encadreur	M. Nouredine BENDERDOUCHE	Pr	Université Abdelhamid Ibnbadis - Mostaganem

## Remerciements

*Je remercie en premier lieu mon grand Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la patience pour terminer ce modeste travail.*

*Ce travail a été effectué au sein Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem. Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur Monsieur **BENDERDOUCHE NOUREDINE**, Professeur à l'université de Mostaganem, en acceptant de diriger cette thèse, je lui exprime toute ma sincère reconnaissance pour ses suggestions tout au long de ces années de thèse ainsi pour le temps et l'intérêt qu'il a apporté à ce travail, notamment, ces critiques constructives. Son savoir scientifique, son soutien permanent qu'il m'a témoigné m'ont permis d'obtenir des riches connaissances en sciences et de conduire ce travail vers le bon sens.*

*J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur BESTANI BENAOUA Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur SASSI MOHAMED, professeur à l'université de TIARET, Monsieur BENDRAOUA ABDELAZIZ, professeur à l'université des sciences et des technologies (USTO-Mohamed Boudiaf-ORAN ) et Monsieur AISSA BELOUATEK, Professeur à l'université de MOSTAGANEM pour leurs accord d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur L. DUCLAUX pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, de m'avoir aidée toutes les analyses de caractérisation au sein de son laboratoire et fait l'honneur de faire partie de mon jury.*

*Je tiens également à remercier Madame L. REINERT Maître de conférences à l'Université de Savoie pour son aide, sa disponibilité et sa bonne humeur durant la période du stage.*

Un grand merci à tous les Doctorants, actuels et anciens du laboratoire (SEA2M) de l'Université de Mostaganem qui m'ont soutenue de près ou de loin pour la réalisation de ce travail de thèse surtout, mes dames **ARBI KARIMA**, **ATTOUTI SALIMA** et **DALALI HALIMA**.

*J'adresse mes vifs remerciements à mes parents, mon frère et mes sœurs pour leurs soutiens moral et financier ainsi que leurs conseils pondant de si longues années.*

## Résumé

Le présent travail étudie l'effet de la température de carbonisation, du rapport d'imprégnation et de la température d'activation sur la préparation du charbon actif à partir de noyaux de jujube en utilisant l'hydroxyde de potassium comme agent d'activation.

Les conditions pour développer la porosité du charbon actif afin d'améliorer l'adsorption des colorants Orange G, Rhodamine B et Orange II ont été étudiées. L'effet de divers paramètres sur l'adsorption tels que le temps, la dose d'adsorbant, le pH et la température a été étudié pour évaluer les capacités d'adsorption.

L'application des modèles connus de Langmuir et Freundlich ont permis de décrire correctement les isothermes d'adsorption. La cinétique d'adsorption des trois colorants a été suivie par les modèles de pseudo-premier et de pseudo-second ordre. L'étude des paramètres thermodynamiques a montré que le processus de sorption d'Orange G, de Rhodamine B et d'Orange II sur tous les adsorbants est spontané et endothermique.

Ces résultats montrent que les noyaux de jujube peuvent être valorisés en un charbon actif rentable qui pourrait concurrencer très favorablement d'autres adsorbants pour l'élimination des colorants tels que l'orange G, la rhodamine B et l'orange II de leurs solutions aqueuses.

**Mots clés:** noyaux *jujube* ; charbon actif; adsorption; Orange G; Rhodamine B ; Orange II

## Abstract

The present work studies the effect of carbonization temperature, impregnation ratio and activation temperature on the preparation of activated carbon from *jujube* stones using potassium hydroxide as an activating agent.

Conditions to develop porosity of activated carbon to ameliorate adsorption of Orange G, Rhodamine B and Orange II dyes were investigated. The effect of various experimental parameters on adsorption such as time, adsorbent dose, pH and temperature was studied to evaluate adsorption capacities.

Equilibrium data were analyzed using the well-known Langmuir and Freundlich models. Adsorption kinetics of three dyes followed by both the pseudo-first and pseudo-second order rate models. Thermodynamic parameters study showed that Orange G, Rhodamine B and Orange II sorption process on all adsorbents was spontaneous and endothermic.

These results show that *jujube* stones could be valorized into a cost-effective activated carbon that can compete very favorably for the removal of dyes such as Orange G, Rhodamine B and Orange II from their aqueous solutions.

**Keywords:** *jujube* stones; activated carbon; adsorption; Orange G; Rhodamine B ;Orange II.

## ملخص

يدرس هذا العمل تأثير درجة حرارة الكربنة ونسبة التشريب ودرجة حرارة التنشيط على تحضير الكربون المنشط من نواة العناب باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم كعامل تنشيط كيميائي. تمت دراسة شروط تطوير مسامية الكربون المنشط لتحسين إدمصاص أورانج جي ، الروديمامين ب و أورانج الثاني كما قمنا بدراسة تأثير العوامل التجريبية المختلفة على إدمصاص مثل الوقت الاتصال ، الكتلة ، درجة الحموضة ودرجة الحرارة لتقييم قدرات إدمصاص.

تطبيق النماذج المعروفة من لونغمير ، فرنديش مكن من تصنيف بشكل صحيح ادمصاص للأصباغ الثلاثة على الكربون المنشط المحضر. و قد تم تنفيذ دراسة الحركية في اطار النماذج الثلاثة و قد اظهرت الدراسة ان الادمصاص يتماشى مع حركية من الدرجة الأولى و الثانية، و يكشف لنا تأثير درجة الحرارة ان تصرف المواد المدمصة اتجاه المواد المدروسة يكون بشكل عفوي و ماص للحرارة.

تظهر هذه النتائج أنه يمكن ترقية نواة العناب إلى كربون نشط فعال من حيث التكلفة والذي يمكن أن يتنافس بشكل كبير مع إزالة الصبغات مثل أورانج جي ، الروديمامين ب و أورانج الثاني من المحاليل المائية.

**كلمات البحث:** نواة العناب، الكربون المنشط ، إدمصاص، أورانج جي ، الروديمامين ب و أورانج الثاني.

# Sommaire

Résumé.....	i
Liste des figures .....	viii
Liste des tableaux.....	xi
Introduction générale .....	1
Références.....	4
<b>Chapitre I</b>	<b>Les charbons actifs</b>
I.1 Généralités .....	5
I.2 Définition.....	5
I.3. Classification du charbon actif .....	6
I.3.1. Charbon actif en poudre (CAP) .....	6
I.3.2. Charbon actif granulé (CAG) .....	7
I.3.3. Charbon actif en fibre (CAF).....	7
I.4. Préparation du charbon actif.....	7
I.4.1. Activation physique .....	10
I.4.1.1. Carbonisation.....	10
I.4.1.2. Activation avec des agents gazeux .....	10
I.4.2. Activation chimique.....	11
I.5. Propriétés de charbon actif .....	12
I.5.1. Structure poreuse d'un charbon actif.....	12
I.5.2. Chimie de surface d'un charbon actif.....	12
I.6. Caractérisation des charbons actifs.....	14
I.6.1. Caractérisation texturale .....	14
I.6.1.1. Détermination de la surface spécifique.....	14
I.6.1.2. Détermination de l'Indice d'Iode et de Bleu de Méthylène .....	16
I.6.1.3. Microscopie Electronique à Balayage .....	16
I.6.2. Caractérisation chimique .....	17
I.6.2.1. Analyse IRTF .....	17
I.6.2.2. Méthode de Boehm.....	17
Références.....	19
<b>Chapitre II</b>	<b>Caractéristiques des colorants textiles</b>
II.1. Historique .....	22

II.2. Définition .....	22
II.3. Classification des colorants textiles .....	23
II .3.1. Classification chimique .....	23
II.3.2. Classification tinctoriale.....	25
II.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau .....	25
II.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau .....	26
II.4. Toxicité et impact environnemental .....	28
II.4.1. Toxicité sur la santé humaine.....	28
II.4.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels .....	28
II.5. Normes et réglementation .....	29
II.6. Méthodes de traitements des colorants.....	30
II.6.1. Traitement biologique .....	30
II.6.1.1. Traitements en aérobie .....	30
II.6.1.2. Traitement en anaérobie .....	31
II.6.2. Méthodes physiques .....	31
II.6.2.1. Adsorption .....	31
II.6.2.2. Filtration sur membrane .....	32
II.6.2.3. Coagulation-floculation.....	32
II.6.3. Méthodes chimiques.....	32
Références.....	35

## **Chapitre III**

## **L'adsorption**

III.1. Définition de l'adsorption .....	38
III.2. Description du mécanisme d'adsorption .....	38
III.3. Types d'adsorption.....	39
III.3.1. Adsorption physique .....	39
III.3.2. Adsorption chimique.....	39
III.4. Facteurs influençant l'adsorption .....	40
III.4.1. Caractéristiques de l'adsorbat .....	40
III.4.2. Caractéristiques de l'adsorbant .....	41
III.4.3. Paramètres physiques .....	41
III.5. Isothermes d'adsorption .....	42
III.5.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	42
III.5.2. Modèles principaux d'isotherme d'adsorption .....	44

III.6. Cinétique d'adsorption.....	45
III.6.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre.....	46
III.6.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	47
III.6.3. Diffusion intraparticulaire.....	47
III.7. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption.....	48
Références.....	50

## **Chapitre IV Matériels et méthodes**

IV.1. Matériels.....	52
IV.1.1. Précurseur (Les noyaux de jujube ).....	52
IV.1.2. Colorants étudiés.....	53
IV.2. Méthodes expérimentales de préparation des charbons.....	56
IV.2.1. Préparation des charbons actifs (JB-N et JB-K).....	56
IV.2.2. Préparation de charbon actif (JB-AC).....	58
IV.3. Différentes techniques de caractérisation.....	58
IV.3.1. Analyse approximative de la matière carbonisée.....	58
IV.3.2. Indice d'iode.....	61
IV.3.3. Indice de bleu de méthylène.....	62
IV.3.4. Surface accessible au bleu de méthylène.....	63
IV.3.5. Méthode BET.....	63
IV.3.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	64
IV.3.7. Analyse IRTF.....	64
IV.3.8. Méthode de Boehm.....	65
IV.3.9. pH de Point de Charge Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).....	65
IV.4. Application de l'adsorption.....	66
IV.4.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	66
IV.4.2. Effet de la dose d'adsorbant.....	66
IV.4.3. Effet du pH.....	66
IV.4.4. Isotherme d'adsorption des substances étudiées.....	67
IV.4.5. Cinétiques d'adsorption.....	68
IV.4.6. Etude thermodynamique.....	68
Références.....	69

## **Chapitre V Préparation des charbons actifs JB-N et JB-K pour l'adsorption de l'Orange G**

V.1. Introduction .....	72
V.2. Caractérisation des charbons actifs préparés.....	72
V.2.1. Indice d'iode et de bleu de méthylène.....	72
V.2.2. Caractérisation de la texture poreuse .....	73
V.2.3. Structure morphologique par MEB.....	77
V.2.4. Interprétation des spectres IRTF .....	80
V.2.5. Méthode de Boehm .....	81
V.2.6. pH de point de charge zéro ( $pH_{pcz}$ ) .....	82
V.3. Application de l'adsorption.....	83
V.3.1. Paramètres d'adsorption .....	83
V.3.1.1. Effet du temps de contact.....	83
V.3.1.2. Effet de la dose de l'adsorbant .....	84
V.3.1.3. Influence du pH sur l'adsorption .....	86
V.3.2. Isotherme d'adsorption de l'Orange G.....	87
V.3.3. Cinétique d'adsorption de l'Orange G .....	89
V.3.4. Etude thermodynamique .....	96
Références.....	99

## **Chapitre VI Préparation de JB-AC plus efficace pour l'adsorption des colorants d'OG, RhB et OII**

VI.1. Introduction.....	102
VI.2. Effet des paramètres de préparation de charbon actif (JB-AC).....	102
VI.2.1. Carbonisation .....	102
VI.2.2. Effet du rapport d'imprégnation KOH .....	104
VI.2.3. Effet de la température et du temps d'activation.....	105
VI.3. Caractérisation des adsorbants.....	107
VI.3.1. Caractérisation de la texture poreuse .....	107
VI.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	112
VI.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	115
VI.3.4. Méthode de Boehm.....	117
VI.3.5. pH de Point de Charge Zero ( $pH_{pcz}$ ) .....	118
VI.4. Application d'adsorption .....	118
VI.4.1. Paramètres d'adsorption .....	118
VI.4.1.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption .....	118

VI.4.1.2. Effet de la dose d'adsorbant .....	120
VI.4.1.3. Effet du pH .....	121
VI.4.2. Isotherme d'adsorption .....	124
VI.4.3. Cinétique d'adsorption.....	131
VI.4.3.1. Modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) .....	131
VI.4.3.2. Diffusion intraparticulaire.....	138
VI.4.4. Paramètres thermodynamiques .....	140
VI.5. Conclusion.....	142
Références.....	144
Conclusion générale.....	149

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> Structure chimique et poreuse du charbon actif .....	6
<b>Figure I.2</b> Représentation bidimensionnelle de l'activation du charbon.....	8
<b>Figure I.3</b> Structures des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm.....	13
<b>Figure I.4</b> Représentation linéaire de l'isotherme du BET.....	15
<b>Figure III.1</b> Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.....	39
<b>Figure III.2</b> Classes des isothermes d'après Gilles .....	43
<b>Figure IV.1</b> Fruits de jujube « Ziziphus jujuba».....	53
<b>Figure IV.2</b> Structure chimique de l'orange G .....	54
<b>Figure IV.3</b> Structure chimique de la Rhodamine B .....	55
<b>Figure IV.4</b> Structure chimique de l'Orange II .....	55
<b>Figure IV.5</b> Schéma du protocole expérimental.....	57
<b>Figure V.1</b> Indice d'iode et de bleu de méthylène des charbons actifs JB-K et JB-N.....	73
<b>Figure V.2</b> Isothermes d'adsorption /désorption de N <sub>2</sub> / 77 K sur les charbons actifs JB-K et JB-N.....	74
<b>Figure V.3</b> Isothermes d'adsorption /désorption de CO <sub>2</sub> / 273 K sur les charbons actifs JB-K et JB-N.....	74
<b>Figure V.4</b> Distribution de la taille des pores pour JB-K et JB-N selon la méthode NLDFT, adsorption de N <sub>2</sub> à 77 K.....	75
<b>Figure V.5</b> Distribution de la taille des pores pour JB-K et JB-N selon la méthode NLDFT, adsorption de CO <sub>2</sub> à 273 K.....	75
<b>Figure V.6</b> Image MEB des charbons actifs préparé JB-N .....	77
<b>Figure V.7</b> Micrographe MEB du charbon actif JB-N .....	78
<b>Figure V.8</b> Spectre EDS du charbon actif JB-K.....	79
<b>Figure V.9</b> Spectre EDS du charbon actif JB-N .....	79
<b>Figure V.10</b> Spectres infrarouge des charbons actifs JB-K et JB-N.....	80
<b>Figure V.11</b> Points de charge nulle pour les charbons actifs JB-K et JB-N.....	82
<b>Figure V. 12</b> Taux d'élimination de l'OG par JB-K en fonction du temps de contact.....	83
<b>Figure V.13</b> Taux d'élimination de l'OG par JB-N en fonction du temps de contact.....	84
<b>Figure V.14</b> Effet de la dose de l'adsorbant sur % d'élimination de l'OG par JB-K.....	85
<b>Figure V.15</b> Effet de la dose de l'adsorbant sur % d'élimination de l'OG par JB-N.....	85
<b>Figure V.16</b> Effet du pH sur l'adsorption de l'OG par JB-K et JB-N.....	86
<b>Figure V.17</b> Isotherme d'adsorption de l'OG par JB-K et JB-N.....	87
<b>Figure V.18</b> Isotherme de Langmiur pour l'adsorption de l'OG.....	88
<b>Figure V.19</b> Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'OG .....	88
<b>Figure V. 20</b> Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'OG par JB-K.....	89
<b>Figure V.21</b> Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'OG par JB-N.....	90
<b>Figure V.22</b> Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'OG par JB-K.....	90
<b>Figure V.23</b> Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'OG par JB-N.....	91
<b>Figure V.24</b> Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de l'OG par JB-K.....	92
<b>Figure V.25</b> Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de l'OG par JB-N.....	93

<b>Figure V. 26</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de l'OG .....	97
<b>Figure VI.1</b> Analyse approximative de carbonisat à différentes températures et temps .....	104
<b>Figure VI.2</b> Valeurs des indices d'iode et de bleu de méthylène du charbon actif en fonction du rapport carbonisat-KOH .....	105
<b>Figure VI. 3</b> Valeurs des indices d'iode et de bleu de méthylène du charbon actif en fonction de la température et du temps d'activation .....	106
<b>Figure VI.4</b> isothermes d'adsorption /désorption de $N_2/ 77 K$ sur les charbons actifs JB-AC et MK-AC .....	108
<b>Figure VI.5</b> isothermes d'adsorption /désorption de $CO_2/ 273 K$ sur les charbons actifs JB-AC et MK-AC .....	109
<b>Figure VI.6</b> Distribution de la taille des pores pour le JB-AC et le MK-AC selon la méthode NLDFT, adsorption de $N_2$ à 77 K.....	110
<b>Figure VI.7</b> Distribution de la taille des pores pour le JB-AC et le MK-AC selon la méthode NLDFT, adsorption de $CO_2$ à 273 K .....	111
<b>Figure VI.8</b> Image MEB de charbon actif préparé JB-AC .....	113
<b>Figure VI.9</b> Spectre EDS du charbon actif JB-AC.....	113
<b>Figure VI.10</b> Image MEB de charbon actif commercial MK-AC.....	114
<b>Figure VI.11</b> Spectre EDS du charbon actif MK-AC.....	114
<b>Figure VI.12</b> Spectre infrarouge des charbons actifs de <b>JB-AC</b> et <b>JB-R</b> .....	115
<b>Figure VI.13</b> Spectre infrarouge du charbon actif MK-AC.....	116
<b>Figure VI. 14</b> Détermination des points de charge zéro pour les adsorbants étudiés.....	118
<b>Figure VI.15</b> Taux d'élimination de l'OG en fonction du temps de contact.....	119
<b>Figure VI.16</b> Taux d'élimination du RhB en fonction du temps de contact .....	119
<b>Figure VI.17</b> Taux d'élimination de l'OII en fonction du temps de contact.....	120
<b>Figure VI.18</b> Taux d'élimination du (a) OG, (b) RhB et (c) OII en fonction du dose d'adsorbant .....	121
<b>Figure VI.19</b> Taux d'élimination du l'OG en fonction du pH .....	122
<b>Figure VI.20</b> Taux d'élimination du RhB en fonction du pH .....	123
<b>Figure VI.21</b> Taux d'élimination du l'OII en fonction du pH.....	123
<b>Figure VI.22</b> Isothermes d'adsorption de l'Orange G sur les trois adsorbants. ....	124
<b>Figure VI.23</b> Isothermes linéaires de (a) Langmuir et (b) Freundlich pour l'adsorption du OG sur JB-AC et MK-AC .....	125
<b>Figure VI.24</b> Isotherme non linéaire de (a) Langmuir et (b) Freundlich pour l'adsorption de l'OG sur JB-AC et MK-AC.....	126
<b>Figure VI.25</b> Isothermes d'adsorption du RhB sur les trois adsorbants.....	126
<b>Figure VI.26</b> Isothermes linéaires de (a) Langmuir et (b) Freundlich pour l'adsorption du RhB sur JB-AC et MK-AC.....	127
<b>Figure VI.27</b> Isothermes d'adsorption de l'OII sur les trois adsorbants .....	128
<b>Figure VI.28</b> Isothermes linéaires de (a) Langmuir et (b) Freundlich pour l'adsorption de l'OII sur JB-AC et MK-AC .....	130
<b>Figure VI.29</b> Isothermes non linéaires de (a) Langmuir et (b) Freundlich pour l'adsorption du OII sur JB-AC et MK-AC .....	130
<b>Figure VI.30</b> Cinétique d'adsorption régression linéaire de pseudo-premier ordre (a) et pseudo-deuxième ordre (b) pour l'adsorption des colorants étudiés sur <b>JB-AC</b> et <b>MK-AC</b> . 136	

<b>Figure VI.31</b> Cinétique d'adsorption régression non linéaire de pseudo-premier ordre (a) et pseudo-deuxième ordre (b) pour l'adsorption des colorants étudiés sur <b>JB-AC</b> et <b>MK-AC</b> .	137
<b>Figure VI.32</b> Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de (a) OG, (b) RhB et (c) OII. ....	139
<b>Figure VI.33</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de l'OG.....	141
<b>Figure VI.34</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de RhB.....	141
<b>Figure VI.35</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de l'OII.....	142

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> Schéma de principe et comparaison des deux procédures utilisées dans la préparation du charbon actif.....	9
<b>Tableau II.1</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes .....	23
<b>Tableau II.2</b> Classification chimique des colorants .....	24
<b>Tableau II.3</b> Caractéristiques et propriétés générales des colorants insolubles dans l'eau.....	27
<b>Tableau II.4</b> Valeurs limite des paramètres de rejets d'effluents textile.....	29
<b>Tableau IV.1</b> Propriétés physiques et chimiques des colorants .....	56
<b>Tableau V.1</b> Détermination de l'indice d'iode et de bleu de méthylène des charbons actifs JB-K et JB-N.....	72
<b>Tableau V.2</b> Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants étudiés.....	76
<b>Tableau V.3</b> Identification des groupements fonctionnels des charbons actifs étudiés .....	81
<b>Tableau V.4</b> Résultats des isothermes d'adsorption de l'OG par JB-K et JB-N.....	89
<b>Tableau V.5</b> Résultats de cinétique d'adsorption de l'OG .....	95
<b>Tableau V.6</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'OG.....	96
<b>Tableau VI.1</b> Analyse approximative de carbonisat à différentes températures et temps.....	103
<b>Tableau VI.2</b> Valeurs des indices d'iode et de bleu de méthylène du charbon actif en fonction du rapport carbonisat-KOH .....	104
<b>Tableau VI.3</b> Valeurs des indices d'iode et de bleu de méthylène et de Burn-off de charbon actif en fonction de la température et de temps d'activation .....	107
<b>Tableau VI.4</b> Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants étudiés. ....	110
<b>Tableau VI.5</b> Surfaces BET et celles accessibles au BM des charbons actifs étudiés.....	112
<b>Tableau VI.6</b> Bandes de spectre IRTF pour les JB-AC, MK-AC et JB-R.....	117
<b>Tableau VI.7</b> Identification des groupements fonctionnels des charbons actifs étudiés.....	117
<b>Tableau VI.8</b> Détermination des temps d'équilibre pour l'adsorption des colorants pour différents adsorbants étudiés (nim).....	119
<b>Tableau VI.9</b> Paramètres de modélisation d'isothermes d'adsorption de l'OG sur les trois adsorbants .....	124
<b>Tableau VI.10</b> Paramètres de modélisation d'isothermes d'adsorption du RhB sur les trois adsorbants. ....	127
<b>Tableau VI.11</b> Paramètres de modélisation d'isothermes d'adsorption de l'OII sur les trois adsorbants. ....	129
<b>Tableau VI.12</b> Comparaison des capacités d'adsorption de l'OG, RhB et de l'OII sur différents adsorbants. ....	131
<b>Tableau VI.13</b> Résultats de cinétique d'adsorption de l'OG .....	132
<b>Tableau VI.14</b> Résultats de cinétique d'adsorption du Rh B. ....	133
<b>Tableau VI.15</b> Résultats de cinétique d'adsorption de l'O II.....	134
<b>Tableau VI.16</b> Résultats de modèle de la diffusion intraparticulaire de cinétique de l'adsorption des trois colorants.....	138
<b>Tableau VI.17</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption de colorants étudiés .....	140

### Introduction générale

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].

Les scientifiques tentent toujours d'explorer de nouveaux matériaux selon leur disponibilité et leur aptitude à la production des charbons actifs tels que les coques de noix de coco [4], la tige de coton [5], les coquilles d'amandes [6], la balle de riz [7], noyaux de datte [8], coques de pistache [9], les noyaux d'olive [10], les noyaux d'abricot [11], la bagasse de canne à sucre [12, 13], etc.

Les noyaux de Jujube sont un agricole disponible en grandes quantités en Algérie au début de l'automne. Ils sont généralement éliminés sans autre utilisation que l'incinération. Puisqu'il s'agit d'un matériau lignocellulosique, nous avons pensé à le valoriser pour obtenir un charbon actif. De plus, très peu de travaux ont été publiés sur ce précurseur et nous avons choisi la méthode d'activation par l'hydroxyde de potassium et non pas le Chlorure de zinc, principalement pour des raisons environnementales (la toxicité du  $ZnCl_2$ ). L'utilisation de ces déchets agricoles, autrement incinérés, peut fournir un produit à valeur ajoutée qui peut être très important pour l'économie locale en développement.

La présente thèse est structurée en six chapitres :

L'étude bibliographique est subdivisée en trois chapitres, le premier chapitre donne un aperçu sur la préparation du charbon actif, leur propriétés et caractérisation texturale. Le deuxième chapitre est réservé aux notions sur les colorants textiles, leurs classifications, les toxicités, l'impact environnemental et les méthodes de traitement des colorants. Le troisième chapitre résume les généralités sur l'adsorption, les facteurs influençant et la modélisation de ce phénomène.

Le quatrième chapitre présente une description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique utilisés y seront présentés, ainsi que les procédures expérimentales mises en œuvre pour la préparation et la caractérisation des charbons actifs réalisés au laboratoire. Les capacités d'adsorption ont été étudiées par la mise en contact des adsorbants avec des solutions modèles.

Le cinquième chapitre est consacré à la préparation de charbons actifs par activation chimique des noyaux de Jujube par deux bases différentes, ensuite leurs caractérisations et enfin leurs applications dans l'élimination de colorant acide. Les isothermes, les modèles d'adsorption, suivis d'une étude cinétique et thermodynamique sont également présentés.

Le sixième chapitre présente une méthode de préparation qui a consisté à la variation des paramètres pour préparer un charbon actif à base de noyaux de jujube activé chimiquement par l'hydroxyde de potassium (en variant les températures de carbonisation, le taux d'imprégnation pour l'activation chimique, la température et le temps de pyrolyse). Ce choix de travail est motivé par la perspective de produire un charbon actif ayant de meilleure capacité d'adsorption vis-à-vis des trois colorants de textiles qui sont l' Orange G, Rhodamine B et Orange II. Une comparaison de capacité d'adsorption des colorants par notre charbon actif préparé au laboratoire avec un charbon actif commercial « Merck » et l'état brut de notre précurseur a été réalisée.

Enfin, Nous avons terminé ce manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

## Références

- [1] Esther Forgacs, Tibor Cserháti, 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.
- [4] Azevedo, D.C.S., Araujo, J.C.S., Bastos-Neto, M., Torres, A.E.B., Jaguaribe, E.F., Cavalcante, C.L. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100 (2007) 361-364.
- [5] Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., Tang, J. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. *Chemical Engineering Journal*, 163(2010) 373-381.
- [6] Bansode, R.R., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, R.M., Portier, R.J. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell and almond shell based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, 90 (2003) 175-184.
- [7] Fierro, V., Muniz, G., Basta, A.H., El-Saied, H., Celzard, A. Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 181(2010) 27-34.
- [8] Girgis, B.S., El-Hendawy, A.N.A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 52 (2002) 105-117.
- [9] Lua, A.C., Yang, T. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290 (2005) 505-513.
- [10] Stavropoulos, G.G., Zabaniotou, A.A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(2005) 79-85.
- [11] Youssef, A., Radwan, N., Abdel-Gawad, I., Singer, G. Textural properties of activated carbons from apricot stones. *Colloids and Surfaces A*, 252(2005) 143–51.
- [12] Cronje, K.J., Chetty, K., Carsky, M., Sahu, J.N., Meikap, B.C. Optimization of chromium(VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride. *Desalination*, 275(2011) 276-284.
- [13] Valix, M., Cheung, W.H., McKay, G. Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere*, 56 (2004) 493-501.

## Chapitre I

### Les charbons actifs

#### I.1 Généralités

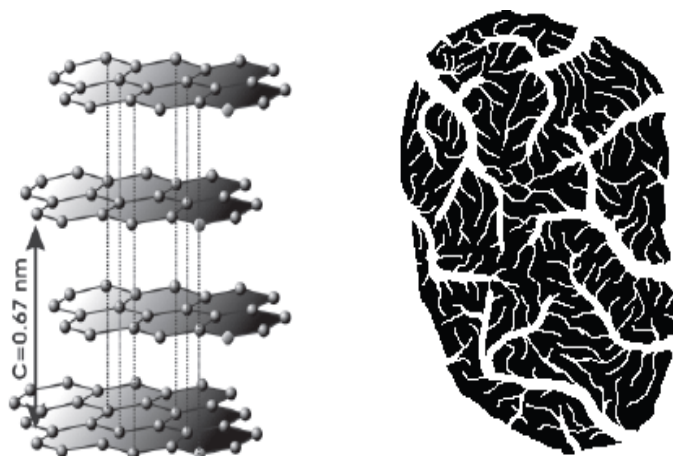
Le charbon est le premier produit découvert par l'homme lorsqu'il a allumé le premier feu [I.1]. C'est un composé obtenu par calcination de bois, la noix de coco, le lignite de houille et en général tout composé organique. En raison de ses propriétés médicinales, il a été utilisé en Egypte en 1500 avant JC comme un remède commun pour l'intoxication alimentaire pendant des centaines d'années. Aussi les anciens Hindous avaient déjà filtré leur eau avec des charbons pour le rendre potable.

La production de charbon actif commence au début du XXème pour répondre aux besoins des raffineries de sucre, il est utilisé comme un décolorant. Ces premiers charbons actifs sont obtenus par carbonisation de matériaux végétaux en présence de chlorure métallique et par action du dioxyde de carbone ou de vapeur sur du charbon de bois [I.2]. La prolifération des gaz toxiques pendant la première guerre mondiale intensifie la production de charbons actifs pour les utiliser dans les masques à gaz [I.3].

Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif assurent leur place sur le marché des adsorbants avec une production mondiale annuelle atteignant 420 000 tonnes, malgré l'apparition récente des nombreux matériaux concurrents comme les argiles activées, les gels de silice et en particulier des zéolites, qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en termes de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille 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 (figure I.1) [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.



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

Le charbon actif peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale et végétale. Les matières premières (précurseurs) et la méthode d'activation utilisées dans sa préparation influent sur les propriétés de charbon actif. Il est souvent caractérisé par une structure microporeuse avec une grande surface interne entre  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ - $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les propriétés chimiques de charbon actif augmentent la capacité d'adsorption des matières organiques et inorganiques.

Les charbons actifs jouent un rôle très important dans la protection de l'environnement, purification de l'eau, élimination des polluants atmosphériques, la purification des gaz, la séparation des mélanges de gaz et la récupération des 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.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre a une taille de particule typique inférieure à 0,1 mm et la taille commune de la particule varie de 0,015 à 0,025 mm. Il est moins cher que le charbon actif granulé et l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores, plus la microporosité est grande plus la capacité d'adsorption est élevée.

### I.3.2. Charbon actif granulé (CAG)

Le charbon actif granulé a une taille de particules moyenne comprise entre 0,6 et 4 mm. Sa forte densité apparente, sa haute dureté et son indice d'abrasion réduit ont rendu le CAG plus adapté que CAP pour diverses applications [I.8, I.9]. Ce type de charbon actif est couramment utilisé dans les installations de traitement de l'eau où le lit de carbone granulaire permet d'éliminer les goûts, les couleurs, les odeurs et les matières organiques dissoutes. En outre, le charbon actif granulé peut également être utilisé pour une application en phase gazeuse.

### I.3.3. Charbon actif en fibre (CAF)

Les Charbons actifs en fibre CAF, sont des carbones poreux en forme de fibre contiennent une structure poreuse bien définie avec une capacité d'adsorption élevée. Les CAF sont généralement préparés à partir de fibres de carbone à usage général par un traitement thermique pour obtenir une porosité élevée pour satisfaire des applications spécifiques. L'une des caractéristiques intéressantes pour le CAF est sa surface extrêmement élevée autour de  $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$  [I.10].

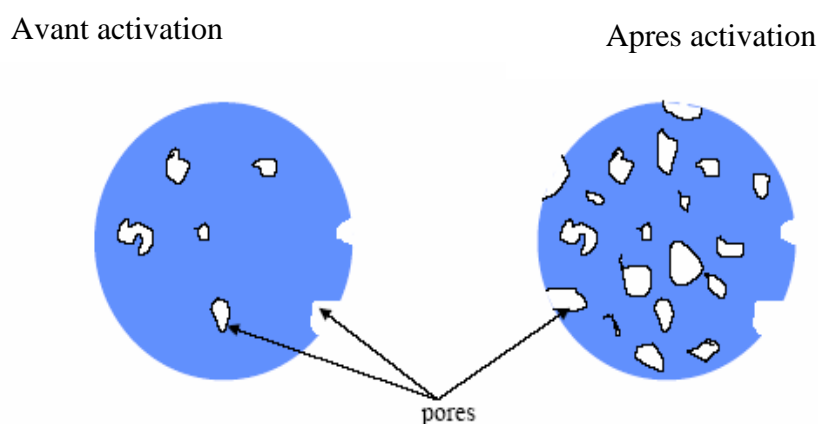
## I.4. Préparation du charbon actif

Généralement, le charbon actif peut être préparé à partir de matières premières riches en carbone [I.11]. Les matériaux précurseurs sont classés en trois catégories : les matériaux fossiles (houille, lignite, bois), les matériaux d'origine végétale (noyaux de fruit, coque de noix de coco, huile de palme) et les matériaux synthétiques (cellulose, viscosse, rayonne, chlorure de polyvinylidène : polymère de formule  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)_n$  .

Le charbon actif produit à partir de noyaux de fruit, qui ont une densité plus importante, est très microporeux. Au contraire, un charbon actif est peu microporeux lorsque le précurseur a une faible densité, comme le bois ou le lignite [I.12].

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.13], les écorces de grenade [I.14], le thé (*Camellia sinensis* L.) [I.15], la sciure de bois et la balle de riz [I.16], la noyaux doum [I.17], la coquille d'huile [I.18], la graine de maïs [I.19] les écorces d'orange (*Citrus sinensis*) [I.20], les pneus automobiles usagés [I.21, I.22], les boues [I.23].

L'utilisation de ces précurseurs est très intéressante du point de vue économique et peut s'inscrire dans le développement durable et de valorisation des déchets [I.24]. Le processus d'activation crée ou augmente la porosité sur la surface du charbon actif comme illustré sur la Figure I.2 [I.25]. Il existe deux principaux processus d'activation; l'activation physique et l'activation chimique.



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

Les propriétés des charbons actifs sont en grande partie déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation. Ce procédé doit par conséquent être optimisé pour répondre aux propriétés requises et l'utilisation du produit final. Pratiquement, il existe deux méthodes différentes dans la préparation du charbon actif; la pyrolyse à une étape et la pyrolyse à deux étapes. La pyrolyse à une étape est habituellement appliquée dans la préparation de charbon actif en utilisant la méthode d'activation chimique. Cependant, la préparation classique du charbon actif utilisant la méthode d'activation physique est basée sur une pyrolyse en deux étapes où le processus de carbonisation et d'activation se déroule séparément. La qualité du produit de la pyrolyse en deux étapes est meilleure par rapport à la pyrolyse à une étape. Le tableau I.1 montre un diagramme de comparaison pour les deux procédures utilisées dans la préparation du charbon actif [I.26].

**Tableau I.1** Schéma de principe et comparaison des deux procédures utilisées dans la préparation du charbon actif

	Pyrolyse à une étape	Pyrolyse à deux étapes
Diagramme	<pre> graph TD     A[Préparation des matières premières] --&gt; B[Activation (Physique / chimique) 400 - 1000 ° C]     B --&gt; C[Lavage et séchage]     C --&gt; D[Charbon actif]           </pre>	<pre> graph TD     A[Préparation des matières premières] --&gt; B[Carbonisation (Atmosphère inerte, N2) 300 - 800 ° C]     B --&gt; C[Activation (Physique / chimique) 400 - 1000 ° C]     C --&gt; D[Lavage et séchage]     D --&gt; E[Charbon actif]           </pre>
Comparaison	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Processus à une étape</li> <li>- Faible consommation d'énergie, pas cher</li> <li>- Durée plus courte du processus</li> <li>- Surface et porosité modestes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Processus à deux étapes</li> <li>-La consommation d'énergie</li> <li>- coûteux</li> <li>- Durée plus longue du processus</li> <li>- Surface et porosité élevées</li> </ul>

### **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 lignocellulosique débute au-dessus de 170 °C et se termine autour de 500 °C à 600 °C

Le taux de pyrolyse est fortement influencé par la teneur en humidité de la matière première. D'autres facteurs importants sont le chauffage uniforme et la température de carbonisation qui ne doit pas être très élevée. Le produit carbonisé a une faible capacité d'adsorption car leur surface interne est trop faible et n'a pas de structure poreuse développée. Probablement une partie du goudron formé reste dans les pores entre les cristallites et sur leur surface [I.27].

#### **I.4.1.2. Activation avec des agents gazeux**

L'augmentation de la capacité d'adsorption de matériau carbonisé peut également être produite par l'activation avec un agent gazeux. Les agents d'activation les plus courants sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène (air). L'étape d'activation est généralement effectuée à des températures entre 800°C et 1100°C. Généralement, le CO<sub>2</sub> est utilisé comme gaz d'activation, car il est propre, facile à manipuler et contrôle le processus d'activation en raison de la vitesse de réaction lente à haute température.

Le développement de la porosité est dû à la pénétration de l'agent oxydant dans la structure interne du charbon et l'élimination des atomes de carbone par une réaction qui aboutit à l'ouverture et à l'élargissement des pores inaccessibles [I.27, I.28]. A basse température, l'élimination du carbone des parois de pores provoque leurs agrandissements, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore

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.

L'oxygène n'est pas utilisé comme agent oxydant en raison de la réaction exothermique entre le carbone et l'oxygène, ce qui rend le contrôle de la température difficile du procédé et empêche le développement d'une porosité élevée, dû à la combustion externe de particules de carbone [I.28, I.29].

#### **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.29, I.30].

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.31].

## 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.32] 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.33, I.34].

✓ 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.35-I.38]. 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.

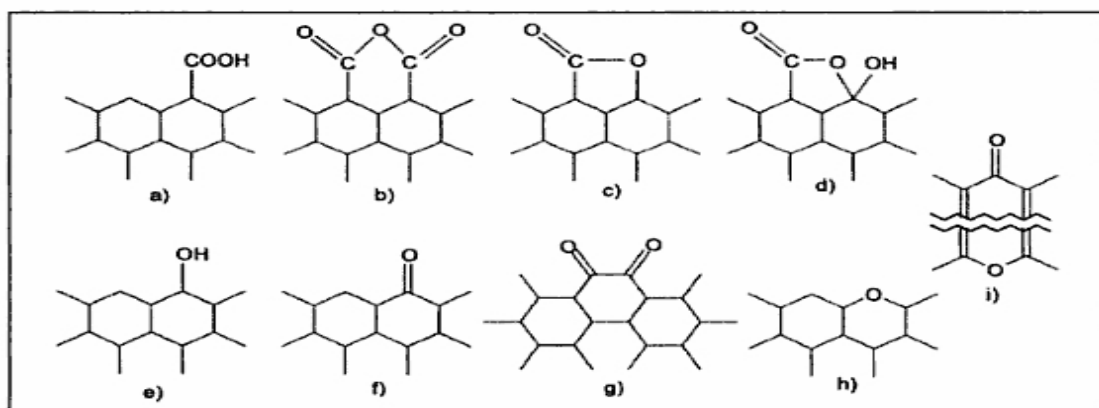
### I.5.2. Chimie de surface d'un charbon actif

Les propriétés du charbon actif sont déterminées non seulement par sa structure poreuse mais aussi par sa chimie de surface. La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe (surface propre), soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente

(surface modifiée). En raison de la nature hydrophobe du charbon actif, on suppose qu'il est un bon adsorbant uniquement pour les composés non polaires; mais la présence de cendres et d'hétéroatomes permet d'utiliser également le charbon actif pour l'adsorption des molécules polaires [I.29].

Les principaux hétéroatomes de la structure du charbon actif sont l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le phosphore, le soufre et les halogènes. Ces hétéroatomes ont un effet plus important sur les propriétés superficielles du charbon actif que les composés de cendres inorganiques. La source des hétéroatomes peut être le précurseur, l'agent d'activation et les processus de carbonisation /activation [I.12].

L'oxygène est l'hétéroatome le plus important qui influence sur le comportement de la surface, la mouillabilité et les propriétés électriques ou catalytiques du charbon actif. Boehm a effectué de nombreuses recherches sur la présence d'oxygène à la surface du charbon actif sous la forme de groupes fonctionnels : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d) lactol, (e) hydroxyle, (f) carbonyle, (g) quinone et (h) type éther (xanthène) qui sont présentées à la figure I.3 [I.39]. Les groupes carboxyle, lactone et hydroxyle de caractère phénolique, présents sur la surface du charbon actif, sont considérés comme des groupes faiblement acides.



**Figure I.3** Structures des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm.

Les fonctions de surface, en majorité de caractère acide, sont responsables du caractère amphotère des charbons actifs, qui dépend du pH du milieu. La surface d'un charbon actif peut donc développer soit des charges positives soit des charges négatives. Une mesure interne du pH de charbon actif est exprimée à travers le point de charge zéro (PCZ). Le PCZ est le point auquel la surface du charbon n'a aucune charge détectable (nulle). Le PCZ est une caractéristique importante de description du processus d'adsorption, mais ce n'est qu'un facteur dominant lorsque le contaminant se trouve à proximité des sites d'adsorption.

## I.6. Caractérisation des charbons actifs

### I.6.1. Caractérisation texturale

#### I.6.1.1. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre clé essentiel pour la caractérisation des solides poreux, elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette caractérisation texturale des charbons actifs est normalement effectuée à partir de l'analyse des isothermes d'équilibre d'adsorption d'azote à 77 K. L'azote est utilisé pour sa faible taille, ce qui autorise l'accès aux micropores à l'intérieur de la particule de carbone. L'équation B.E.T donne de bons résultats en accord avec l'expérience, surtout dans le domaine:  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ . L'isotherme BET est basée sur les hypothèses suivantes.

1. L'adsorption ne se produit que sur des sites bien définis de surface adsorbant.
2. Une molécule peut agir comme un seul site d'adsorption pour une molécule de la couche supérieure.
3. La couche moléculaire supérieure est en équilibre avec la phase gazeuse.

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme BET est donnée par la relation :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Où

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \left[ 1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (2)$$

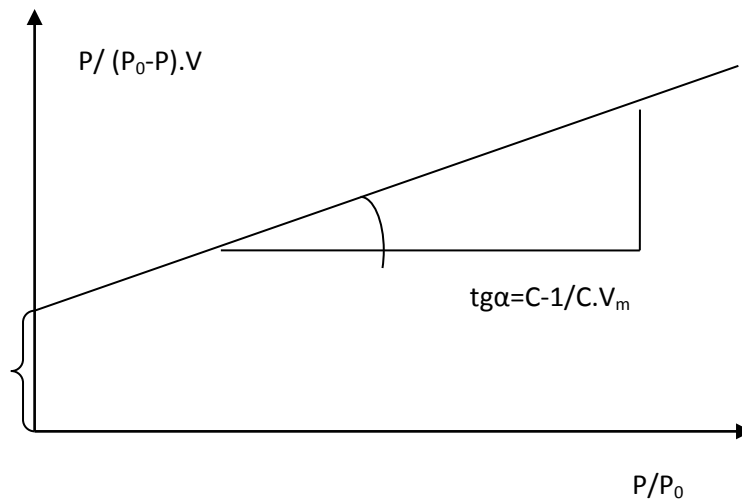
Où  $V$  est le volume de gaz adsorbé,  $P$  la pression du gaz,  $P_0$  la pression de vapeur au-dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et  $V_m$  le volume nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.  $C$  : est une constante donnée par l'expression :

$$C = \exp \left( \frac{H_J - H_L}{RT} \right) \quad (3)$$

Où  $H_J$  : chaleur différentielle (cal).

$H_L$  : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant  $P/V \cdot (P_0 - P)$  en fonction de  $P/P_0$ , on doit obtenir une droite de pente  $C - 1/C \cdot V_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/C \cdot V_m$ .



**Figure I.4** Représentation linéaire de l'isotherme du BET.

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total  $V_m$ , par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad (4)$$

Où  $a$  et  $b$  sont la pente et l'ordonnée à l'origine.

La surface spécifique  $A_{sp}$  peut être directement calculée de  $V_m$  en utilisant la relation suivante :

$$A_{sp} = \frac{P_m V_m}{RT_m} \times 6.023 \times 10^{23} \times \sigma_0 \quad (5)$$

Où  $P_m$  et  $T_m$  sont la pression et la température du gaz adsorbé, et  $\sigma_0$  la surface occupée par une molécule.  $\sigma_0$  peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1.09 \times \left[ \frac{M}{6.023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3} \quad (6)$$

Où  $M$  est la masse moléculaire du gaz adsorbé,  $\rho$  la masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience. Par exemple pour l'azote à  $-195.8^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 0,808 \text{ g/cm}^3$ .

### **I.6.1.2. Détermination de l'Indice d'Iode et de Bleu de Méthylène**

L'adsorption des corps dissous est utilisée pour la détermination de la capacité d'adsorption de surface. Cette méthode est surtout utilisée lorsque l'échantillon risque d'être détérioré par un dégazage ou par un traitement à basse température (azote liquide). Du fait de sa commodité, elle est utilisée dans un grand nombre d'expériences [I.40-I.42].

L'indice d'iode est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances qui ont des diamètres de pores moins de 10 Å (micropores), car la molécule d'iode ayant une surface 4,4 Å<sup>2</sup>. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). L'indice du bleu de méthylène indique la mésoporosité de charbon actif, généralement pour les substances de taille  $\leq 119$  Å<sup>2</sup>.

### **I.6.1.3. Microscopie Electronique à Balayage**

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscop) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie...etc. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires). Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique « sputtering » sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon.

L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques.

## **I.6.2. Caractérisation chimique**

### **I.6.2.1. Analyse IRTF**

Parmi les techniques de caractérisation qui donnent une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager leur optimisation en vue d'applications. La technique de spectrométrie Infrarouge est une méthode éprouvée, simple et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique et les propriétés physico-structurales.

La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [I.43]. La majorité des applications se situe dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ) soit en nombre d'ondes de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$  (IR moyen). La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements).

### **I.6.2.2. Méthode de Boehm**

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif peuvent être réalisées par la méthode de Boehm [I.44]. Cette dernière est basée sur une titration acidimétrique. Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente.

Leur détermination s'effectue par neutralisation avec des solutions d'hydrogencarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ), carbonate de disodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) de forces basiques croissantes. L'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), le carbonate de disodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques et l'hydrogencarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) neutralise uniquement les groupements carboxyliques. Le dosage des fonctions basiques s'effectue par neutralisation avec une solution d'acide chlorhydrique.

## Références

- [I.1] Flood, E. A. The Solid-Gas Interface ; Marcel Dekker INC, New-Yok (1967).
- [I.2] Pacault, A. Les carbonnes .Masson et Cie, Paris.1965
- [I.3] Bansal, R. C., Donnet, J.-B. & Stoeckli, F. Active Carbon, Marcel Dekker, New-yok,(1988).
- [I.4] Vincent. Rocher. Sujet de la thèse : Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluantsorganiques 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 Aplications, 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] Hai, F.I., Yamamoto, K., Nakajima, F., Fukushi, K. Bioaugmented membrane bioreactor (MBR) with a GAC–packed zone for high rate textile wastewater treatment. Water Research, 45 (2011) 2199-2206.
- [I.9] Hijnen, W.A.M., Suylen, G.M.H., Bahlman, J.A., Brouwer-Hanzens, A., Medema, G.J. GAC adsorption filters as barriers for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water treatment. Water Research, 44 (2010) 1224-1234.
- [I.10] R.J. Diefendorf, 1.02 - Pitch Precursor Carbon Fibers, Pergamon, Oxford, 2000.
- [I.11] Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H3PO4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. Chemical Engineering Journal, 140(2008) 32-42.
- [I.12] 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.13] C.Djilani,R.Zaghdoudi,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.14] 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

[I.15] 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.16] 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.17] 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.18] 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.19] 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.20] 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.21] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I.. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. United States Patent 19743,822,218

[I.22] 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.23] Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. 2000. Synthesizing carbon from sludge. United States Patent 6,030,922.

[I.24] Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jiménez Maleon , M.C.M., Cheick Fall. Activated Carbon from Sewage Suldges. 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4, (2003) 21-25

[I.25] 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.26] Azam T. Mohd Din, Bassim H. Hameed, pyrolysis kinetics of oil-palm solid waste, *Engineering Journal of the University of Qatar*, 18 (2005) 57-66

[I.27] Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M. Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Advances in colloid and interface science* 76-77 (1998 ) 271-294.

[I.28] Rodriguez-Reinoso F.,Handbook of porous solids; Schuth, F.; Sing, K. S. W.;Weitkamp, J.; , Vol 3, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (2002) Chapter 4.

- [I.29] 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.30] 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.31] Balcı, S., PhD Dissertation, Middle East Technical University METU, Ankara (1992)
- [I.32] M. M. Dubinin, Chemistry and physics of carbon, Ed. P. L. Jr Walker, New York(1966).
- [I.33] 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.34] 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.35] 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) 279-285.
- [I.36] Lei, S., Miyamoto, J., Kanoh, H., Nakahigashi, Y., Kaneko, K. Enhancement of the methylene blue adsorption rate for ultra-microporous carbon by addition of mesopores. Carbon, 44 (2006) 1884-1890.
- [I.37] Iang, X., Ju, X., Huang, M. Preparation and characterization of porous carbon spheres with controlled micropores and mesopores. Journal of Alloys and Compounds, 509(2011) S864- S867.
- [I.38] 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.
- [I.39] Boehm, H.P, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32 (1994)759-769.
- [I.40] Allen, T, Particule size measurement. Ed. Chapman and Hall (1977) 401.
- [I.41] Kipling, J.J, Adsorption from solutions of non-electrolytes. Ed. Academic press (1965).
- [I.42] Carman, P.C, L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux. P.U.F. 87, (1961).
- [I.43] Sophie Gendault Derveaux. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat ès science en biochimie(2004).
- [I.44] Boehm H. P., Diehl E., Heck W., Sappok R., Surface oxides on carbon, Angew Chemistry, 669, (1964).

## Chapitre II

### Caractéristiques des colorants textiles

#### II.1. Historique

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.-C. en Chine. Il est également connu que les phéniciens ont utilisé le pourpre impérial produit à partir de certaines espèces d'escargots de mer écrasés et le colorant indigo produit à partir de la plante indigo. Les teintures des plantes de la garance ont été utilisées pour l'emballage et la teinture des vêtements des momies égyptiennes et aussi la texture fine des Incas en Sud du Amérique. Donc, tous les colorants furent extraits du milieu naturel : plantes, animaux, minéraux. A partir de 1856, William Henry Perkin [II.1] a essayé de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, il a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique mais après l'évolution de l'industrie des colorants, teintes naturelles ont été presque totalement remplacées par des colorants de synthèse, qui ont fourni d'excellents résultats dans la teinture des textiles naturels.

Aujourd'hui, il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyers and colorists » (UK) et par l' «American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [II.2] .

#### II.2. Définition

Un colorant est une substance chimique comprenant des groupements chromophores (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) pour donner la couleur, et des groupements auxochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou

diffusion. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau II.1 représente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système  $\pi$ , il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [II.3- II.5].

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements.

**Tableau II.1** Principaux groupes chromophores et auxochromes

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

### II.3. Classification des 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)

[II.5, II.6].

#### II .3.1. 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. La classification chimique des colorants est résumée dans le tableau II.2 suivant [II.5- II.9] :

**Tableau II.2** Classification chimique des colorants

Colorants	Caractérisations et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques;</li> <li>- on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule.</li> <li>- représentent plus 50 % de la production mondiale des colorants et le plus important sur le plan de l'application ;</li> <li>- Se répartissent en colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau;</li> <li>- Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques.</li> </ul>
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forme générale dérivée de l'anthracène, le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino;</li> <li>- Présentent le groupe chromophore carbonyle &gt;C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène;</li> <li>- Utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose;</li> <li>- Présentent une stabilité à la lumière et aux agents chimiques.</li> </ul>
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forme générale dérivée de l'indigo;</li> <li>- Utilisés comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales et dans l'industrie de textile;</li> <li>- Résistance remarquable au de lavage.</li> </ul>
triphénylméthane	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hydrocarbures possédant trois cycles phényle liés à un carbone central;</li> <li>- Utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton.</li> </ul>
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre;</li> <li>- Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</li> </ul>
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intense fluorescence;</li> <li>- Marqueurs lors d'accidents maritimes ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines;</li> <li>- utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression.</li> </ul>
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés);</li> <li>- Prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire.</li> </ul>

### II.3.2. Classification tinctoriale

Les principaux modes de classification des colorants reposent sur leur constitution chimique mais les teinturiers préfèrent le classement par domaines d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales de colorants certains sont solubles dans l'eau et autre insolubles.

#### II.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau

##### a. Colorants acides

Les colorants acides (anioniques) sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates  $\text{NaSO}_3^-$  ou carboxylates  $\text{NaCOO}^-$ . La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques.

L'affinité (colorant-fibre) est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [II.10]. Ces colorants présentent une bonne affinité pour les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [II.11]. Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides.

##### b. Colorants basiques

Les colorants basiques (cationiques) sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [II.12]. Ces colorants sont utilisés pour teindre de la soie, laine et le coton en milieu légèrement neutre ou basique.

**c. Colorants à complexe métallique**

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [II.8].

**d. Colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [II.13, II.14].

**II.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau**

Dans le but d'effectuer la teinture sur les fibres d'acétates de cellulose, il a donc fallu essayer des colorants solubles dans des milieux autres que l'eau, car la molécule d'acétate est assez hydrophobe [II.15]. Le tableau II.3 résume les différents types de colorants insoluble dans l'eau avec leur propriétés, mode d'application et domaines d'utilisation [II.16].

**Tableau II.3** Caractéristiques et propriétés générales des colorants insolubles dans l'eau

<b>Colorant</b>	<b>Caractéristiques et propriétés générales</b>
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes.</li> <li>- En milieu alcalin, ils se transforment par réduction en leuco-dérivés incolores ou blancs et solubles dans l'eau.</li> <li>- Ils sont utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation</li> <li>- Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie.</li> </ul>
Colorants dispersés	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les colorants dispersés sont des colorants non ioniques pratiquement insolubles dans l'eau.</li> <li>- Des colorants dispersés sont appliqués sur des fibres hydrophobes synthétiques sous forme d'une poudre dispersée dans le bain de teinture.</li> <li>- Ces colorants ont été développés à l'origine pour la teinture de l'acétate de cellulose mais maintenant ils sont utilisés pour teindre le nylon, le triacétate de cellulose et les fibres acryliques</li> <li>- Ils sont caractérisés par une cinétique lente du processus de teinture ce qui oblige à opérer à haute température et à haute pression</li> </ul>
Colorants à mordant	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La fibre est d'abord traitée avec un sel d'aluminium, de chrome et de fer puis mise en contact avec un colorant formant un lac (dérivés azoïques et anthraquinoniques).</li> <li>- L'interaction avec la fibre s'établit par liaison ionique entre les groupes anioniques du colorant et les cations d'ammonium disponible sur la fibre.</li> <li>- Le précipité métallique est formé dans la fibre produisant des couleurs très rapides très résistantes à la lumière et au lavage.</li> <li>- Ces colorants sont habituellement utilisés pour la teinture de coton, de laine ou d'autres fibres protéiques.</li> </ul>
Colorants sulfureux	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ces colorants contiennent du soufre et peuvent facilement s'oxyder jusqu'à se former en acide sulfurique.</li> <li>- Ces colorants sont appliqués aux fibres de cellulose de la même manière que les colorants de cuve, en milieu alcalin et en présence de réducteurs.</li> </ul>
Colorants d'oxydation	<ul style="list-style-type: none"> <li>- la coloration est assurée en trempant le tissu dans une solution contenant l'aniline, un acide minéral et un agent d'oxydation fort.</li> <li>- L'addition de sels de cuivre, de chrome ou de vanadium dans le mélange teignant améliore sa stabilité.</li> </ul>

## **II.4. Toxicité et impact environnemental**

### **II.4.1. Toxicité sur la santé humaine**

Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [II.17]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que la toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelite de rouge).

Selon agence de protection de l'environnement (EPA) [II.18], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

### **II.4.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels**

Il est estimé que 10 à 15% des quantités initiales sont perdus durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [II.19]. Le déversement direct de ces effluents chargés en colorants dans l'environnement induit l'apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, les odeurs pestilentielles, la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques

Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, les alcanes sont moins persistants que les aromatiques. La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants, les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

## II.5. Normes et réglementation

La diversité des activités industrielles a pour corollaire la grande diversité des eaux usées produites. Leur composition dépend, en effet, de paramètres aussi différents que les procédés de production ou les matières premières utilisées. Il est donc difficile de traiter ces eaux dans des stations d'épuration classiques.

La législation sur les rejets d'eaux résiduelles devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau **II.4** précise les limites réglementaires de ces rejets [II.20]. Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur. Ainsi, il existe des réglementations sur les colorants azoïques (directive 200/61), le pentachlorophénol (Directive 199/51), le nickel (Directive 1994/27), le cadmium (Directive 1991/338), le mercure (Directive 89/677), les phtalates (Décision 99/815). Le règlement 552/2009 du 22/06/2009 est venu intégrer l'ensemble de ces textes (repris initialement dans la directive européenne 76/769/CEE) à l'annexe XVII du règlement 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).

Cette annexe reprend donc l'ensemble des réglementations en termes de toxicité, parmi lesquelles, on retrouve celles applicables au secteur textile-habillement. Ces textes font désormais partie intégrante du Dispositif « REACH » au titre des restrictions. Toutefois, certaines substances ne font pas l'objet d'un texte précis mais peuvent avoir des effets néfastes sur la santé du consommateur ou sur l'environnement comme les colorants allergènes et cancérigènes, exemple : le formaldéhyde etc [II.21].

**Tableau II.4** Valeurs limite des paramètres de rejets d'effluents textile

Paramètres	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température (°C)	30	35
pH	6,5-8,5	6-9
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	150	200
DCO (mg/l)	250	300
Matière décantable (mg/l)	0,4	0,5
Matière non dissoute (mg/l)	30	40
Oxydabilité (mg/l)	100	120
Permanganate (mg/l)	20	25

## II.6. Méthodes de traitements des colorants

Les concentrations de colorant dans les eaux usées de traitement des textiles sont dans la plage de 10-200 mg/l mais de nombreux colorants sont visibles dans l'eau à des concentrations très faibles (1 mg/l). Plusieurs techniques physico-chimiques et biologiques peuvent être utilisées pour éliminer la couleur du colorant contenant des eaux usées. Plusieurs facteurs, notamment le type de colorant, la composition des eaux usées, la dose ou le coût des produits chimiques requis, les coûts d'exploitation, le devenir dans l'environnement et les coûts de manutention des déchets produits déterminent la faisabilité technique et économique de chaque technique. En général, chaque technique a ses propres limites. L'utilisation d'un procédé individuel peut souvent ne pas suffire pour obtenir une décoloration complète.

### II.6.1. Traitement biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol [II.22]. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques. Par exemple, les composés phénols peuvent inhiber la croissance des microorganismes présents dans les boues activées dès 400 mg/l.

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes. Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes:

#### II.6.1.1. Traitements en aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet en présence d'oxygène. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles mais seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire ont des taux de décoloration importants [II.23].

### II.6.1.2. Traitement en anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Des études ont montré que dans la digestion anaérobie, les conditions de réduction sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais la minéralisation complète est impossible dans ce type.

La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines dont la molécule initiale a été signalée dans la littérature [II.24, II.25], finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau *et al.* (1994) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques [II.26].

### II.6.2. Méthodes physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables. Leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'il s'agit d'un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre. Cependant il peut être pallié par un couplage avec un processus de destruction du polluant récupéré. Nous pouvons citer comme exemple :

#### II.6.2.1. Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il devient très onéreux et nécessite en plus une régénération. C'est dans ce contexte depuis une vingtaine d'années, de nombreux laboratoires ont opté pour valoriser des matières naturelles (sciure, écorce et farine de bois...) au faible coût pour l'extraction des colorants par adsorption [II.27].

### II.6.2.2. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [II.28, II.29], tandis que la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue. Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [II.26].

### II.6.2.3. Coagulation-floculation

Par coagulation–floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont agglomérés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués.

Les coagulants inorganiques tels que l'alun ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) donnent les résultats plus que satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants azoïques, acides et basiques [II.30, II.31]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

Le principal inconvénient de cette technique est qu'elle génère une importante quantité de boue, leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [II.10].

### II.6.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées pour les procédés biologiques en étapes de prétraitement afin de diminuer la charge polluante [II.32].

L'oxydation chimique est une voie de traitement utilisée lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante. Les réactifs les plus souvent utilisés pour ce type de traitement sont :

✓ Les procédés d'oxydation avec le **peroxyde d'hydrogène** peuvent être explorés comme solutions de traitement lorsque de petites quantités d'eaux usées sont impliquées ou lorsqu'il n'y a pas de biotraitement disponible sur le site textile, l'oxydation chimique pourrait être une option de traitement recommandée au lieu d'installer une centrale biologique. Les avantages de ce traitement oxydant comprennent la réduction de la DCO de l'effluent, la couleur et la toxicité, ainsi que la possibilité d'être utilisés pour éliminer les colorants solubles et insolubles (les colorants dispersés). Une décoloration complète a été obtenue après l'étape complète de réactif de Fenton (généralement 24 heures).

✓ Le traitement avec **l'ozone** décompose les colorants organiques avec des doubles liaisons conjuguées formant des molécules plus petites avec des propriétés cancérigènes ou toxiques accrues. Le principal avantage est que l'ozone peut être appliqué à l'état gazeux et donc ne pas augmenter le volume des eaux usées et des boues. L'inconvénient de l'ozonation est sa courte demi-vie, typiquement 20 min, la déstabilisation par la présence de sels, le pH et la température, et les coûts supplémentaires pour l'installation de l'usine d'ozonation.

✓ Les procédés d'oxydation avec **hypochlorite de sodium** (NaOCl) implique l'attaque au niveau du groupe amino de la molécule de colorant par Cl, initiant et accélérant le clivage des liaisons azoïques. L'augmentation de la concentration en chlore favorise le processus d'élimination des colorants et de décoloration, ainsi que la diminution du pH. Le colorant contenant des groupes amino ou amino substitués sur le noyau naphthalène (des colorants dérivés d'acides amino-naphtol et naphtylamino-sulfoniques) est très sensible à la décoloration du chlore [II.33].

✓ Le traitement UV (photochimique) en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut décomposer des molécules de colorant en molécules organiques de faible poids, voire en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , d'autres oxydes inorganiques, hydrures, etc. On peut également produire des sous-produits supplémentaires tels que des halogénures, des métaux, des acides inorganiques, des aldéhydes organiques et des acides organiques en fonction des matériaux initiaux et de l'étendue du traitement de décoloration [II.34].

✓ le traitement électrochimique des effluents contenant des colorants est un procédé de lutte contre la pollution potentiellement puissant, offrant des rendements d'élimination élevés [II.35], en particulier pour les colorants acides ainsi que pour les colorants complexes dispersés et métalliques. Les principaux avantages de ce traitement

sont l'exigence d'un équipement et d'un fonctionnement simple, une basse température par rapport à d'autres traitements non électrochimiques, aucune exigence de produits chimiques supplémentaires, un contrôle facile mais crucial pour le pH, les réacteurs électrochimiques (avec des cellules électrolytiques) compactes, et empêcher la production de sous-produits non déclarés. L'oxydation électrochimique est considérée comme un traitement efficace et économique du recyclage des eaux usées textiles pour l'étape de teinture. Le principal inconvénient est la génération de boue d'hydroxyde métallique (à partir des électrodes métalliques dans la cellule), ce qui limite son utilisation [II.36].

## Références

- [II.1] Guillermo C, L'évolution des colorants à travers les âges, Laboratoires Pfizer, 11(1998)9-38
- [II.2] Perrin R, pierre S.J., "Chimie industrielle " 2eme édition, (1999).
- [II.3] L.Zhenwang , L.Zhenluc, L.jranjan ." The dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism". 15th word conference on non-destructive testing (2000) 15-21.
- [II.4] Bizani E., Fytianos K., Poullos I., Tsidiris V., « Photocatalytic decolorization and degradation of dye solution and wastewaters in the presence of titanium dioxide » ;j. Hazardous Materials , 136,(2006) 85-94.
- [II.5] 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).
- [II.6] J.J. Donzé, Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350, (2008).
- [II.7] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub> Photochem. Photobiology. A: chem. 140(2001) 87-92.
- [II.8] Amalric L., Guillard C., Blanc-brude P., Pichat P., Correlation between the photocatalytic degradability over TiO<sub>2</sub> in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties. Water Res, 30 (1996), 1137-1142.
- [II.9] 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.
- [II.10] Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, (2011) 75-86.
- [II.11] SALLEH M A M., MAHMOUD D K., KARIM W A., IDRIS A., Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, 280(2011) 1-13
- [II.12] E.Z. GUIVARCH « Traitement des polluant organique 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).
- [II.13] M. Miocque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz, « Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique », Tome 2, 2ème édition Masson, Paris, (1982) 211-222.
- [II.14] J.D. Roberts, M.C. Chserio, « Chimie organique moderne », Interdiction, Paris (1977).

- [II.15] J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles (1961).
- [II.16] M. Lemonnier, M. Viguiier, «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7e (2002), 104-105.
- [II.17] Rehn L. Blasenges chwulste bei Fuchsin-Arbeitern. Arch Klin Chir ; 50(1895)588-600.
- [II.18] IARC (International Agency for research on cancer) , Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France (1982).
- [II.19] R.A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters, Journal of Harazous Materials 146 (2007) 546-551.
- [II.20] BOUAFIA S., Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS-EST, (2010) 75-101.
- [II.21] Siedlecka E M., Wieckowska A., Stepnowski P. Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent, J.Hazardous Materials 147 (2007) 497-502.
- [II.22] Lesage G. Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2009) .
- [II.23] Sani ,R.K ;Banerjee,U.C.Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthia sp .enzyme and microbial tech. 24 (1999) 433-437.
- [II.24] E. Weber, N.L. Wolfe, Environ. Toxicol. Techn. 6 (1987) 911-920.
- [II.25] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, Water SA 21(1) (1995) 61-69.
- [II.26] E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrichimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la mineralization des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée (2004).
- [II.27] N. Yeddou, A. Bensmaili, Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture, Desalination, 185 (2005) 499-508,.
- [II.28] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, (1996) . 9.1-9.70.
- [II.29] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis ,Desalination 78(1990) 257- 277.
- [II.30] ENRIQUEZ R., PICCHAT P., Interactions of Humic Acid, Quinoline, and TiO<sub>2</sub> in Water in Relation to Quinoline Photocatalytic Removal. Langmuir 17(2001) 6132-6137.

**[II.31]** I. Arslan, I. A. Balcioglu, D. W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO<sub>2</sub>-photocatalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 26 (2000) 193-206.

**[II.32]** W.W. Eckenfelder, *Chemical oxidation*, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc., (1992) 1-10

**[II.33]** Omura, T.. Design of chlorine – fast reactive dyes – part 4; degradation of amino containing azo dyes by sodium hydrochlorite. *Dyes Pigments*, 26 (1994) p.33-38

**[II.34]** Yang, Y.; Wyatt II, D.T & Bahorsky, M. Decolorisation of dyes using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photochemical oxidation. *Text.Chem.Color.*, 30 (1998) 27-35

**[II.35]** Anjaneyulu, Y.; Sreedhara Chary, N.Suman Raj, D.S.. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4, (2005) 245-273,

**[II.36]** Ramesh Babu, B.; Parande, A.K.; Raghu, S. & Prem Kumar,T *Textile technology. Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. The Journal of Cotton Science*,11 (2007) 141-153

## Chapitre III

### L'adsorption

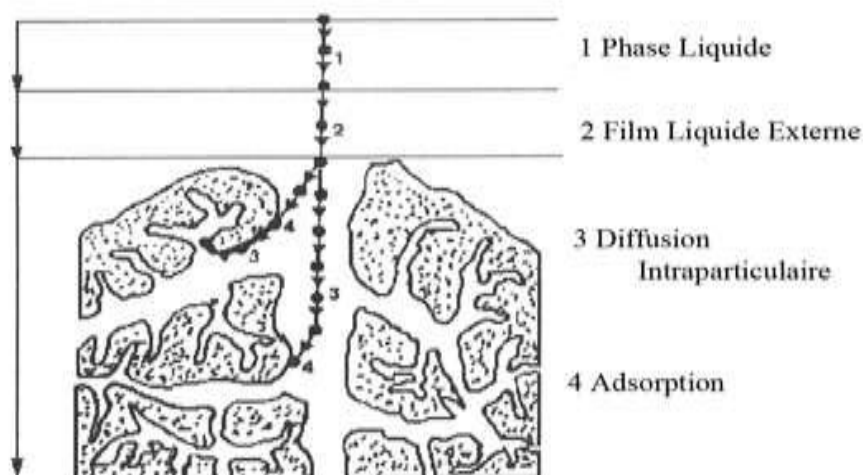
#### III.1. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption est défini comme étant le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Le processus d'adsorption à l'interface soluté/solide est une accumulation des substances inorganiques ou bien organiques à la surface d'un solide [III.1]. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber adsorbat. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [III.2]. L'adsorption est un phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface.

#### III.2. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert des molécules organiques ou inorganiques a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant représenté par la figure III.1 [III.3], ce processus s'opère en quatre étapes :

1. **La diffusion externe:** le transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la phase liquide au voisinage de la surface de l'adsorbant (par diffusion et par convection).
2. **La diffusion interne:** le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert  $K_f$ ).
3. **La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant:** transfert intra granulaire de la matière d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_f$ ), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_s$ ).
4. **L'adsorption :** elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure III.1** Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux

### III.3.Types d'adsorption

Selon la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide, on peut distinguer deux types d'adsorption de nature différente : adsorption physique et adsorption chimique [III.4, III.5].

#### III.3.1.Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'action des forces électrostatiques de types dipôles-dipôles, liaison hydrogène ou de van der Waals qui sont produits par des interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) [III.6, III.7]. Ces interactions sont peu spécifiques, réversibles et la désorption peut être totale. La force des liaisons créés peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol, ce qui est considéré comme faible. Les molécules s'adsorbent rapidement sur une ou plusieurs couches (multicouches) à des températures basses.

#### III.3.2. Adsorption chimique

La chimisorption est un processus d'adsorption chimique qui implique une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre adsorbat-adsorbant entraînant une modification de la forme chimique de l'adsorbat. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. La liaison chimisorption est généralement plus forte que celle dérivée des forces physiques van der Waals.

La chaleur d'adsorption relativement élevée est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [III.8]. Ce type d'adsorption est généralement irréversible et se développe à haute température.

### III.4.Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

#### III.4.1.Caractéristiques de l'adsorbat

- a- **Taille de molécules** : La taille de la molécule adsorbée doit être plus petite que le diamètre du pore d'adsorbant pour que l'adsorbat puisse se diffuser rapidement dans les pores et atteindre le site d'adsorption jusqu'à la saturation. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses.
- b- **Solubilité** : les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue d'après la règle de Lundenius [III.9] : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.
- c- **Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée** : l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire.
- d- **Orientation des molécules**: L'orientation des molécules adsorbées à la surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir cette orientation qui permet de déterminer le site d'adsorption exact.

### III.4.2. Caractéristiques de l'adsorbant

- a- La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant [III.10]. L'adsorption n'est pas souvent proportionnelle à la surface spécifique du solide mais dépend aussi de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer. L'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'adsorbat. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale [III.11].
- b- L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets de l'activation chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat.
- c- les groupements fonctionnels de surface et le  $pH_{pcz}$  (pH de point de charge nulle) jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption.

### III.4.3. Paramètres physiques

#### a. Température

L'adsorption physique se déroule généralement à basse température et en remarque pas de modification significative dans l'intervalle 5-20 °C [III.12]. L'étendue de la chimisorption augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à une certaine limite et ensuite elle commence à diminuer

#### b. pH

Le pH a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption du fait qu'il peut influencer la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [III.13].

### III.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température constante. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration à laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de relations non cinétiques  $q_e = f(C_e)$ , que l'on nomme isothermes [III.11]. On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{1000 m} V \quad (1)$$

Avec :

V : volume de la solution (ml) ;

m: Masse d'adsorbant (g) ;

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbât;

$C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbât.

#### III.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

La classification tient compte, entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [III.14]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption

Giles et coll ont divisé les isothermes d'adsorption en quatre principales classes, qui sont représentées sur la Figure III.2 :

**a) Classe S :** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une concavité tournée vers le haut. Ce phénomène favorise les molécules de soluté qui sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel ou bien les molécules qui se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [III.15].

**b) Classe L :** les isothermes de classe L présentent une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive, ce qui indique une diminution des sites libres de l'adsorbant au cours de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [III.16].

**c) Classe H :** L'isotherme de classe H indique une très grande affinité entre le substrat et le support, c'est un cas particulier de l'isotherme de type L. La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

**d) Classe C :** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant car ces sites sont créés au cours de l'adsorption. Cela implique que les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été préalablement ouverts par le solvant [III.16].

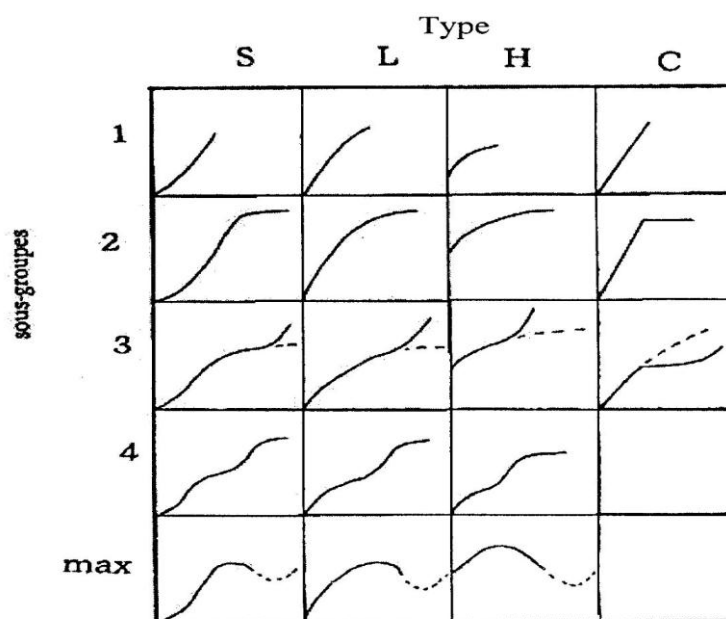


Figure III.1 Classes des isothermes d'après Gilles

### III.5.2. Modèles principaux d'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles d'isothermes ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. La modélisation mathématique est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir) ou empirique (modèle de Freundlich). Cette modélisation permet de donner quelque des informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) [III.17]. Nous rappellerons ci-dessous les principales modèles utilisées.

#### III.5.2.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [III.18] :

- ✓ L'adsorption se produit sur des sites identiques (possédant la même énergie)
- ✓ L'adsorption se produit en monocouche.
- ✓ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

A partir de ces hypothèses, La forme non linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir est donnée par l'équation (2):

$$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (2)$$

- $C_{eq}$ : Concentration à l'équilibre en mg/L.
- $q_e$ : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.
- $K$ : Constante.
- $b$ : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

La forme linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Eq. (3)) est donnée comme suit:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_e \quad (3)$$

Le tracé linéaire de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  permet de obtenir à la fois la capacité d'adsorption maximale correspondant à la couverture monocouche complète  $b$  (mg/g) et la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption  $K_L$  (L/mg) [III.19, III.20]. La constante  $K_L$  dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

### III.5.2.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été largement utilisé pour décrire les données d'adsorption sur une surface d'adsorbant hétérogène [III.21]. Dans ce cas, on suppose que les sites de liaison plus forts sont occupés d'abord et que la force de liaison diminue avec un degré croissant d'occupation du site. On peut mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. La forme non linéaire de l'isotherme de Freundlich est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

alors que la forme linéaire est :

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (5)$$

$q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en mg/g et la concentration du substrat en adsorbant à l'équilibre (mg/L) respectivement.  $K_f$  est un paramètre de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption.  $1/n$  représentant l'intensité de l'adsorption et le type d'isotherme (irréversible ( $1/n = 0$ ), favorable ( $0 < 1/n < 1$ ) et défavorable ( $1/n > 1$ )).

## III.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbant dans la solution en fonction du temps de contact. Ce temps est généralement rapide mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de fluides.

Les modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, qui peuvent se présenter en trois cas [III.22] :

1. Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores.

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés pour contrôler le temps de séjour d'adsorbat à l'interface solide-solution, trois modèles cinétiques ont été étudiés et peuvent être exprimés comme suit:

### III.6.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

Dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_{eq}$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Le modèle cinétique du premier d'ordre connu par l'équation de Lagergren [23] est de la forme suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et  $t$  on obtient leurs formes non linéaires et linéaires respectivement :

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (7)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (8)$$

avec

$q_e$  : la quantité du colorant adsorbée au temps d'équilibre (mg/g)

$q_t$  : la quantité du colorant adsorbé au temps  $t$  (mg/g)

$k_1$  : la constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

### III.6.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [III.24]. Ce modèle [III.25], est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

L'intégration de cette équation suivie leurs formes non linéaires et linéaires respectivement :

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

Avec

$k_2$  : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

### III.6.3. Diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [III.26]. Ce modèle a un intérêt majeur car la diffusion interne détermine le taux d'adsorption dans la plupart des systèmes liquides. Il est déterminé par l'équation suivante [III.27] :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (12)$$

Avec

$K_{int}$  : constante de la vitesse de diffusion ( $\text{mg/g h}^{-1/2}$ )

C : ordonnée à l'origine.

### III.7. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression [III.28] :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m} \quad (13)$$

Avec

- $K_d$  : coefficient de distribution (L/g)
- $C_0$  : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)
- $C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L)
- $V$  : volume de l'adsorbant (L)
- $m$  : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (15)$$

Nous permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (16)$$

Avec :

- $\Delta H$  : Enthalpie (kJ/mole)
- $\Delta S$  : Entropie (kJ/mole)
- $\Delta G$  : Energie libre (kJ/mole)
- $R$  : constante des gaz parfaits (J/mole. K)
- $T$  : température (K)

Le tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ( $\Delta H > 40$  kJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

## Références

- [III.1] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water treatment principles and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).
- [III.2] W.J.Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Res.* 25 (1991) 499-528.
- [III.3] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire (1992).
- [III.4] Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA (1994).
- [III.5] Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux Thèse de doctorat (2002).
- [III.6] M.A. Ferro-Garcia, J.Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions .*Langmuir* 14(1998) 1880-1886.
- [III.7] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Agron.* 31 (1980) 33-62.
- [III.8] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teledd, A.C. Moreno-Castilla, Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [III.9] W.J. Masschelein, « Processus unitaire du traitement de l'eau potable » Ed. Cebedoc Sprgl. Liège,(1996)
- [III.10] F. Edeline, « Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds », tribune de l'eau N° 565,5 édition Cebedoc, Liège (1998).
- [III.11] F. Edeline, « L'équation physico-chimique, Théorie et technologie des eaux » Ed. Cebedoc Sprgl.Liège (1998).
- [III.12] C. Cardot, "Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus" Ed. Ellipses, (1999).
- [III.13] A. Lopez, A. Iguaz, A. Esnoz and P. Virseda, « Thin Layer Drying Behaviour of Vegetable Wastes From Wholesale Market », *Drying Technology*, 18,(2000) 995–1006.
- [III.14] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur, Opérations Unitaires; Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2 730,2003.

- [III.15] Belmouden. M, Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols, Thèse de Doctorat Faculté des Sciences d'Agadir (200).
- [III.16] C. H. Giles, D. Smith and A. Huitson, "A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 47(1974) 755-765.
- [III.17] A. REFFAS, Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [III.18] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221–2295.
- [III.19] M. L. Zhou, G. Martin, S. Taha, F. Santanna, Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon, *Wat. Res.*32(1998) 1109-1118,
- [III.20] M.Arami , N.Y.Limaee , N. M.Mahmoodia , Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent ,*Chemical Engineering Journal*, 139 (2008) 2-10.
- [III.21] H.M.F. Freundlich, Uber die adsorption in losungen (On the adsorption in solutions), *Z. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385-470.
- [III.22] E. ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse Université de Strasbourg, France, (2011).
- [III.23] S. Langeren; About the theory of so-called adsorption of soluble substances" *Handlinger.*, 24(1898) 1-39.
- [III.24] C.C. Travis, E.L. Etnier, A survey of sorption relationships for reactive solutes. *Journal of Environmental Quality* 10(1981) 3-17.
- [III.25] Y. S. Ho; G. McKay; Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [III.26] Weber, W.J., Morris, J.C, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89(1963) 31-63.
- [III.27] K.Liu, H.Li, Y.Wang, X.Gou, Y.Duan, Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.* 477 (2015) 35-41 .
- [III.28] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* ,99 (2008) 6214-6222

## Chapitre IV

### Matériels et méthodes

Dans cette étude nous avons choisi de valoriser un déchet végétal qui est les noyaux de Jujube, pour produire des charbons actifs à partir de précurseurs renouvelables et moins coûteux afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Ce chapitre décrit le protocole expérimental de la préparation des charbons actifs, leurs caractérisations et l'application à l'adsorption des colorants (Orange G, Rhodamine B et Orange II).

#### IV.1. Matériels

##### IV.1.1. Précurseur (Les noyaux de jujube)

Le jujube, ou datte chinoise (*Ziziphus jujuba*, ou *Ziziphus zizyphus*.) arrive de Chine en Méditerranée (le nord de Afrique), il y a 2000 ans avant Jésus Christ. C'est un fruit ovale ou rond, de couleur jaune, puis rouge-brique à pleine maturité. Sa peau est fine et comestible, et sa chair blanche translucide est douce et parfumée. Les fruits se récoltent en septembre ou octobre quand ils se colorent bien et qu'ils sont bien rouges. On consomme ce fruit soit frais, soit en confiture ou confit, un peu comme des dattes.

C'est un fruit très nutritif, très riche en vitamine C et A, en fer et calcium et d'autres tels que les flavonoïdes et les alcaloïdes. les propriétés médicinales de jujube sont les suivants :

- Capacité de "réparation" et d'accélérer le processus de guérison, ainsi que la possibilité de renforcer le système immunitaire pour prévenir de futures agressions.
- Capacité d'exercer un effet calmant sur le système nerveux humain.
- soulagement de l'anxiété et du stress, grâce à certains composés.
- Protection contre les blessures au foie, rôle fondamental dans la prévention du cancer.
- Utilisation de l'extrait de ce fruit contre la rougeur de la peau, les coups de soleil et la peau sèche qui peuvent avoir une variété de causes.

Son noyau sert également à fabriquer une huile essentielle utilisée dans la préparation des produits agroalimentaires, cosmétiques (hydratantes.) et pharmaceutiques car l'huile de graines de *jujube* pourrait accélérer le développement de nouveaux médicaments pour diverses maladies inflammatoires [IV.1, IV.2].



**Figure IV.1** Fruits de jujube « *Ziziphus jujuba* ».

Les noyaux de Jujube ont été collectés à la région de Fornaka à l'ouest de Mostaganem le mois de septembre et lavés avec l'eau distillée, séchés au soleil pendant deux ou trois jours, puis à l'étuve pendant 24 heures à 110 °C. Finalement, ils ont été concassés au morceaux pour être utilisés aux étapes suivantes.

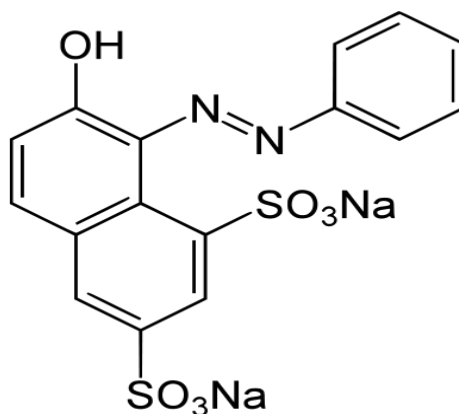
#### **IV.1.2. Colorants étudiés**

##### **IV.1.2.1. Orange G (OG)**

L'orange G est un colorant appelé aussi orange 10 ou sel disodique de l'acide 1,3 naphthalenedisulfonique 7-hydroxy 8-phenylazo, Hexacol orange G, orange GMP, il appartient à la famille des azoïques, d'apparence poudre orange soluble complètement dans l'eau avec une solubilité de 50g/l, son ionisation est acide. Il a un point de fusion estimé à 390° C [IV.3]. Stable dans des conditions normales d'utilisation et de stockage, sa combustion peut produire de monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des oxydes de soufre, et des oxydes d'azote.

Il est utilisé dans la coloration du papier et du bois, la teinture des textiles et du cuir, en cosmétique, dans les encres et les crayons de couleur et en tant que tache biologique.

L'utilisation de ce produit provoque sa diffusion dans l'environnement à travers différents flux de déchets. C'est un composé très toxique, mutagène, cancérigène et provoque la granulation de HEINZ dans l'hématite du rat. Sa structure chimique développée est montrée sur la figure **IV.2**.



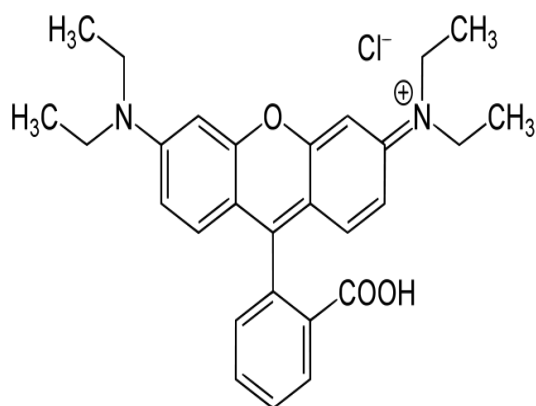
**Figure IV.2** Structure chimique de l'orange G

#### **IV.1.2.2. Rhodamine B (RhB)**

La Rhodamine B (RhB) est un colorant appelé aussi Rhodamine 610 ou Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium, c'est un colorant basique de la classe des xanthènes. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre. Elle est hautement soluble dans l'eau avec un couleur violette rougeâtre brillante et est largement utilisé à des fins industrielles en tant que colorant dans les industries du textile, du cuir, du jute et de l'alimentation, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines **[IV.4]**.

La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau **[IV.5]**. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène **[IV.6]**. Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis.

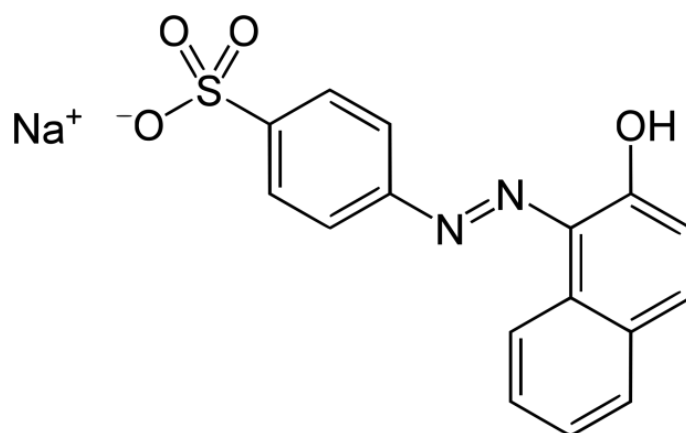
La structure moléculaire de la Rhodamine B est présentée sur la figure **IV.3**. Les principales caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B sont regroupées dans le Tableau **IV.1**.



**Figure IV.3** Structure chimique de la Rhodamine B

#### IV.1.2. 3. Orange II (OII)

Le colorant orange II est un colorant acide mono azoïque fourni par Aldrich, caractérisé par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) [IV.7], appelé aussi 4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo) benzenesulfonic acid sodium salt, Acid Orange 7 et Acid Orange A. La nature acide explique l'affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides [IV.8]. Il est utilisé principalement dans la coloration de cuir et textile comme la soie, nylon et tissu etc. sa structure développée est représentée sur la figure IV.4. Ce colorant se présente sous forme de poudre orange, il est soluble dans l'eau, non biodégradable et il ne se dégrade pas par photolyse.



**Figure IV.4** Structure chimique de l'Orange II

**Tableau IV.1** Propriétés physiques et chimiques des colorants

Propriétés	Orange G	Rhodamine B	Orange II
CI	16230	45170	15510
Formule brute	$C_{16}H_{10}N_2NaO_7S_2$	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4 S$
Masse molaire (g/mol)	452,36	479,02	350,32
Aspect	Poudre orange	Cristaux vert sombre	Poudre orange
DL50 orale (rat) (mg/kg)	2260	500	3418
Absorbance maximale (nm)	480	555	485

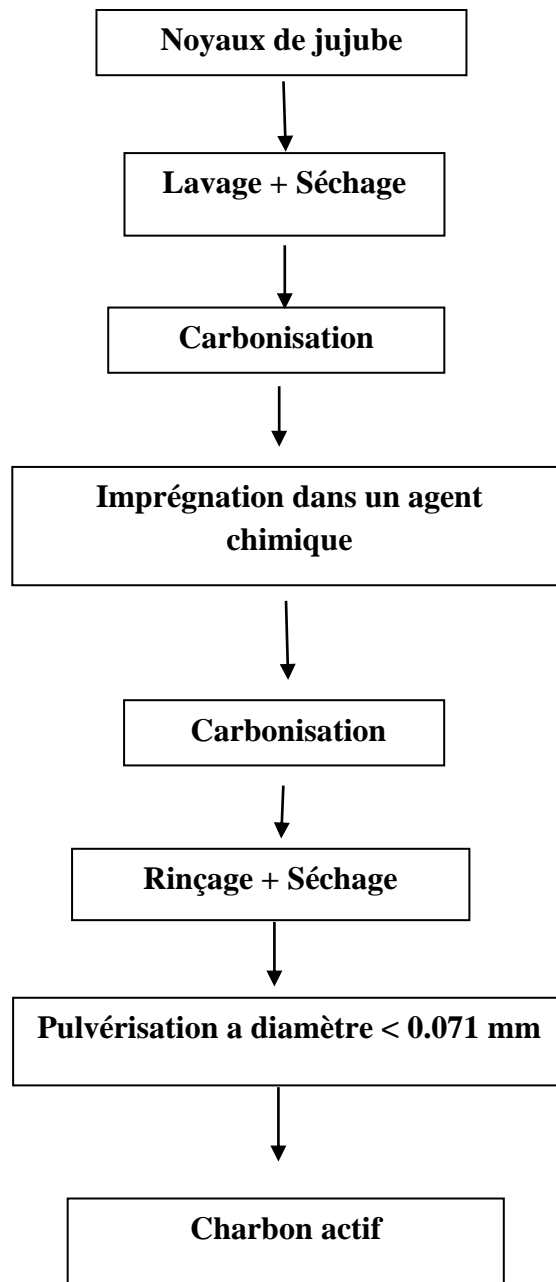
## IV.2. Méthodes expérimentales de préparation des charbons

### IV.2.1. Préparation des charbons actifs (JB-N et JB-K)

La préparation des charbons actifs comprend trois étapes, premièrement une masse de 50 g de précurseur a été carbonisée dans un four pendant 45 min à une température de 450 °C, suivi d'une imprégnation dans un volume de 50 ml de chaque agent déshydratant NaOH et KOH de rapport (1:1) sous agitation continue pendant 24 h à une température de 25 °C. Après séchage à 70 °C dans l'étuve pendant un temps suffisant, les échantillons obtenus ont été activés à une température de 700 °C pendant 3 heures.

Après refroidissement, les charbons actifs ont été lavés avec de l'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M), rincés plusieurs fois avec de l'eau distillée dans un Soxhlet jusqu'à atteindre un pH de 7. Les échantillons de charbon actif préparés ont été séchés à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures, broyés à l'aide d'un broyeur Vierzen Crosshop et tamisé à un diamètre <0,071 mm, prêt à être utilisés.

Les adsorbants préparés par un agent chimique activant NaOH ou KOH ont été nommés respectivement **JB-N**, **JB-K**. Le diagramme schématique pour la préparation et l'activation de charbon actif est montré sur la figure **IV.5**.



**Figure IV.5** Schéma du protocole expérimental

## IV.2.2. Préparation de charbon actif (JB-AC)

Dans cette partie, un autre charbon actif **JB-AC** a été préparé par KOH [IV.9, IV.10], en variant les paramètres de préparation de charbon actif JB-K (le temps et la température de carbonisation, le rapport d'imprégnation, la température et le temps de l'activation) pour obtenir un adsorbant avec une meilleure caractérisation poreuse .

### IV.2.2.1. Effet de la température et du temps de carbonisation

Une masse déterminée de précurseur a été carbonisée dans un four à moufle à des températures variant entre 300 et 600 ° C pendant des temps de 30, 45 et 60 min [IV.11].

### IV.2.2.2. Effet du rapport d'imprégnation

Le rapport d'imprégnation est défini en tant qu'un taux entre la masse du matériau carbonisé et la masse de l'agent chimique KOH (carbonisat : KOH) [IV.12]. Le rapport d'imprégnation a été varié de 3: 1, 2: 1, 1: 1, 1: 2 et 1: 3.

### IV.2.2.3. Effet de la température et du temps d'activation

La température de l'activation est l'un des facteurs les plus influents pour le développement de la porosité [IV.13]. Le temps d'activation est la durée de l'échantillon conservé à la température de carbonisation choisie. Des essais supplémentaires ont été effectués en faisant varier la température d'activation de 500 à 800 C° (500, 600 ,700 et 800 C°) à différents temps de pyrolyse (1h, 2h et 3h).

## IV.3. Différentes techniques de caractérisation

Charbons actifs préparés ont été caractérisés par des procédures standard. Les caractérisations chimiques et physiques des adsorbants (les groupements fonctionnels à la surface,  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , la morphologie, la surface spécifique) ont une influence directe sur la compréhension et la prédiction du comportement de ces solides sous diverses conditions.

### IV.3.1. Analyse approximative de la matière carbonisée

#### IV.3.1.1. Taux d'humidité ( $M_C$ )

La méthode d'essai de séchage au four a été utilisée selon la norme (ASTM D2867 - 70) [IV.14]. Un échantillon de carbonisat de 1g est placé dans un creuset sec et fermé par un couvercle (de poids connu) et pesé avec précaution après avoir été mis dans une étuve

préchauffée (150 °C). L'échantillon est séché pendant 3 h de façon constante puis enlevé de l'étuve (creuset fermé), refroidi à température ambiante dans un dessiccateur.

Le creuset fermé est pesé à nouveau avec précision. La différence de pourcentage de poids est exprimée en tant que teneur en humidité de l'échantillon par l'équation suivante :

$$M_C = \frac{B - F}{B - G} \times 100 \quad (1)$$

B : masse du creuset avec couvercle plus masse carbonisat avant séchage

F : masse du creuset avec couvercle plus masse ce carbonisé après séchage

G: masse du creuset et couvercle vide

#### IV.3.1.2. Pourcentage de matières volatiles ( $V_C$ )

Il a été déterminé selon la norme (ISO 652-1981) [IV.15]. Environ 1,0 g de l'échantillon de carbonisé a été prélevé et placé dans un creuset avec un couvercle (masse connu). Le creuset couvert est placé dans un four à moufle réglé à 900 °C pendant 7 min. Ensuite, le creuset couvert a été refroidi à température ambiante dans un dessiccateur et la masse enregistrée. Le pourcentage de perte de poids est considéré comme le pourcentage de matières volatiles et calculé par l'équation suivant :

$$V_C = \frac{100(B - F) - M_C(B - G)}{(B - G)(100 - M_C)} \times 100 \quad (2)$$

B : masse du creuset avec couvercle plus masse carbonisât avant chauffage

F : masse du creuset avec couvercle plus masse carbonisât après chauffage

G: masse du creuset et couvercle vide

$M_C$  : pourcentage teneur en humidité de l'échantillon

#### IV.3.1.3. Teneur en cendres ( $A_C$ )

C'est le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. La teneur en cendres est déterminée selon la norme ASTM D2866-70 [IV.14]. On chauffe un creuset vide pendant une heure à une température de 650 °C; puis on pèse le creuset après un passage au dessiccateur pour un refroidissement et enfin on note son poids. Ensuite on pèse une masse du carbonisât et on introduit le tout dans le four à 650°C pendant trois heures; on pèse puis remet au four pendant une heure. On répète plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que la masse soit constante.

La teneur en cendres représente en pourcentage (%) massique est déterminée selon l'équation suivante :

$$A_c = \frac{F - G}{B - G} \times 100 \quad (3)$$

B : masse du creuset plus masse carbonisé séché

F : masse du creuset plus masse de cendre

G: masse du creuset vide

#### IV.3.1.4. Carbone fixé :

Le carbone fixe est le carbone qui reste après élimination de la matière volatile et de la cendre. Il est déterminé selon la norme ASTM D 3172-73 [IV.16]. C'est une valeur résulte de la sommation du pourcentage d'humidité, de cendres et de matières volatiles soustraites de 100.

$$\text{Carbone fixe (\%)} = 100 - (M_c + A_c + V_c) \quad (4)$$

#### IV.3.1.5. Rendement et burn-off

La masse du matériau a été mesuré avant et après la carbonisation . Le rendement a été calculé par la relation:

$$R_{dm} (\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (5)$$

Où  $m_f$  et  $m_i$  sont les masses (g) du carbonisat et la matière première, respectivement

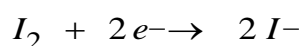
Le burn-off est le pourcentage (%) massique durant le processus de chauffage. Le burn-off des charbons actifs de noyaux de jujube a été déterminé par l'activation du carbonisat pendant le temps et la température d'activation et calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Burn - Off (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

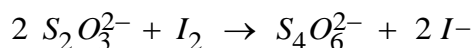
Ou  $m_i$  et  $m_f$  sont la masse (g) du carbonisat et du charbon actif, respectivement

### IV.3.2. 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.



Une 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.

#### IV.3.2.1. Réactifs

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

### IV.3.2.2. 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 :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (7)$$

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

$$D = \left( \frac{0,01}{R} \right)^{0.165} \quad (8)$$

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

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (9)$$

### IV.3.3. 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 Chemviron-Carbon company method TM-11 [IV.17]. 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 Å<sup>2</sup> [IV.18]. Les valeurs de l'indice du bleu de méthylène pouve aller jusqu'à 300 mg/g.

#### IV.3.4. Surface accessible au bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g de charbon actif étudié est agitée avec 25 mL de solution de bleu de méthylène à des concentrations différentes de 100 à 2000 mg/L, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé.

On détermine la surface disponible au bleu de méthylène par l'équation suivante :

$$S_{BM} = \frac{b N S}{M_m} \quad (10)$$

$S_{BM}$  : surface spécifique ( $m^2/g$ ).

$b$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g) déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir

$N$  : nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ).

$S$  : surface occupée par une molécule de bleu méthylène ( $119 \text{ \AA}^2$ ).

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

#### IV.3.5. Méthode BET

La méthode standard pour mesurer la surface spécifique d'un adsorbant est basée sur l'adsorption physique d'un gaz sur la surface d'un solide. L'azote est le plus souvent utilisé pour mesurer la surface spécifique, grâce à sa faible pression de vapeur saturante à la température de l'azote liquide.

L'utilisation des données expérimentales de l'isotherme d'adsorption et l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) sont exploitées pour déterminer le volume de gaz nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire sur la surface de l'échantillon. La quantité adsorbée correspondant à une couche monomoléculaire lorsque le recouvrement est total permet de déterminer la surface spécifique ( $m^2/g$ ).

La surface de BET et la structure des pores des charbons actifs sont déterminées par un analyseur automatisé d'adsorption de gaz, ASAP 2020 (Micromeritics, Instruments Inc., GA USA) dans la zone d'application où  $P/P_0$  est compris entre 0,01 et 0,05. Après dégazage de l'échantillons à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  à un vide de  $550 \text{ }\mu\text{mHg}$ , des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  sont mesurées par cet équipement.

La surface superficielle BET est calculée en utilisant l'équation BET. Pour chaque analyse, on a utilisé 0,2 g d'échantillon. La précision des mesures effectuées par cet équipement est de  $\pm 5\%$ .

Les distributions de taille des pores (PSD) des échantillons de charbon actif ont été déterminées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité non locale (NLDFT) appliqués aux isothermes d'adsorption de  $N_2$  à 77 K. De plus, la distribution de taille des pores inférieure à 0,7 nm (micropores étroits ou ultramicropores) est déterminée par l'étude des isothermes d'adsorption de  $CO_2$  à 273 K. Pour cela, on a supposé un modèle géométrique de pores en fente infinis pour l'adsorption de  $CO_2$  (diamètre des pores inférieur à 1,1 nm), alors que pour les pores en fente finis ont été utilisés pour des simulations d'adsorption de  $N_2$  [IV.19]. Les données d'adsorption de  $N_2$  à  $P/P_0 < 0,01$  ont été obtenues en utilisant des doses fixes incrémentales de  $\sim 10 \text{ cm}^3/\text{g}$  (STP), en fixant l'intervalle d'équilibrage à 300 secondes. Les données d'adsorption de  $CO_2$  ont été obtenues à  $P/P_0$  allant de  $4 \cdot 10^{-4}$  à  $3,5 \cdot 10^{-2}$ , en utilisant un intervalle d'équilibrage de 45 secondes en raison de la diffusion rapide de ce gaz à 273 K [IV.20].

#### IV.3.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La technologie Microscopie Electronique à Balayage MEB-EDX est une technique d'analyse qui produit des images en très haute résolution de la surface d'un échantillon. Les morphologies des échantillons sont étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage "SEM" Leo-StereoScan 440. La composition chimique est déterminée à l'aide de la spectroscopie dispersive d'énergie électronique "EDS" en niveau de laboratoire LCME, université de Savoie (France). La méthode est qualitative et semi-quantitative, les analyses ne sont faites que sur des très petites proportions d'échantillon. Le carbone est le premier élément détecté, l'intensité du pic est imprécise et les autres éléments sont présentés en quantité plus ou moins importante).

#### IV.3.7. Analyse IRTF

Les groupes fonctionnels de surface des adsorbants sont identifiés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à l'aide d'un spectrophotomètre IR Prestige-21 SHIMADZU. Les spectres IRTF de différents échantillons ont été enregistrés dans le domaine  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Un mélange homogène à environ 1% de l'échantillon de adsorbants /poudre KBr est préparé puis finement broyé. Il est déposé dans un moule puis soumis à une très forte

pression dans une presse hydraulique. Il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille. Les pastilles ont été séchées pendant une nuit à 100 °C avant que les spectres ne soient enregistrés. La pastille homogène et transparente en apparence a été insérée dans le support d'échantillon IR pour l'analyse.

#### IV.3.8. Méthode de Boehm

Parmi les nombreuses méthodes de détermination des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs, nous avons choisi celle de Boehm, car elle est facile à mettre en oeuvre tout en nécessitant peu de produits. Elle permet de doser pratiquement tous les groupements acides oxygénés [IV.21]. Boehm a mis en évidence quatre groupes de fonction acides sur les charbons actifs. La distinction entre les acides de force différente se fait au moyen de bases de basicité croissante ; les bases sont  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , et  $\text{NaOH}$ .

Le charbon actif est réduit sous forme de poudre, puis mis en contact avec l'une des bases suivantes :  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$ . Après filtration de la suspension, on dose l'excès de base en retour par une solution d' $\text{HCl}$  (0,01N). A partir des courbes de titrage, on déduit par la classification de Boehm, le type de site contenu dans le charbon actif. Des masses de 0,15 g de charbon actif testé sont mises successivement dans des fioles jaugées de 100 mL. Dans chaque fiole, 50 mL de chaque base de concentration 0,01 N sont ajoutés et l'agitation est maintenue pendant 24 heures à la température de  $(25 \pm 2)$  °C. Après filtration, la quantité de base consommée par le charbon actif est déterminée par titrage d'un volume connu de filtrat (10 mL) par l'acide chlorhydrique (0,01 N).

#### IV.3.9. pH de Point de Charge Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. 50 mL d'une solution de  $\text{NaCl}$  (0.01 M) sont placés dans de 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  $\text{NaCl}$ . Après 48 heures d'agitation le  $\text{pH}_{\text{final}}$  est mesuré. On trace le  $\text{pH}_{\text{final}}$  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  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  du charbon [IV.22].

## IV.4. Application de l'adsorption

Les paramètres influençant l'adsorption des colorants ont été étudiés parmi lesquels le temps de contact, la dose d'adsorbant et le pH de solution. Afin de déterminer la performance des charbons actifs préparés, nous avons comparé les résultats obtenus à ceux d'un charbon actif commercial de Merck, notamment.

### IV.4.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions de chaque colorant de concentrations connues ont été successivement mise en contact avec 0,1 g de chacun des adsorbants utilisés. Les mélanges ont été agités pendant des temps allant de 30 à 360 min, puis centrifugés à 4000 tr / min pendant 15 min et la concentration résiduelle de colorant estimée à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale,  $\lambda_{max}$ , à l'aide d'un spectrophotomètre (Shimadzu UV- mini 1240).

### IV.4.2. Effet de la dose d'adsorbant

La dose du charbon actif est un autre facteur qui détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisé pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée.

Dans le but de déterminer la dose de l'adsorbant, un volume de 25 ml de solution de colorant de concentrations connue a été mélangé et agité respectivement avec 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,4 g des charbons actifs étudiés pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Les échantillons ont ensuite été centrifugés et la concentration en colorant du surnageant a été déterminée.

### IV.4.3. Effet du pH

Le pH est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [IV.23], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [IV.24].

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 25 mL de solution de chaque colorant de concentration connue, ajusté les valeurs de pH allant de 2 jusqu'à 12 avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentration (0,1 N) auxquelles nous avons ajouté une masse optimale de charbon actif préparé à partir de noyaux de jujube ainsi que le charbon commercial Merck et la matière à l'état brut. Cette gamme de pH a été choisie afin

d'examiner l'évolution de l'adsorption de ces polluants associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction de pH. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

#### IV.4.4. Isotherme d'adsorption des substances étudiées

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption à une température fixée. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant  $q_e$  est calculée à l'aide de l'équation (1) citée dans la section III.5

Dans une série de béchers, on introduit successivement une masse optimale (g) de charbon actif 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.

#### IV.4.5. Cinétiques d'adsorption

La cinétique, exprimée en terme de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La cinétique d'adsorption de l'Orange G, la Rhodamine B et l'Orange II a été déterminée sur le charbon actif préparé par les noyaux de jujube ainsi que le charbon Merck et la matière à l'état brut.

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption, des expériences d'adsorption ont été réalisées pour un volume de 25 mL de solution à étudier qui sont mis en contact avec une dose optimale déterminée préalablement et un pH donné avec des concentrations de polluants étudiés fixes. On a fait alors varier le temps de contact (15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 et 180 min) entre les substances à étudier et l'adsorbant.

#### IV.4.6. Etude thermodynamique

La dépendance de la température du processus d'adsorption est un phénomène complexe. Les paramètres thermodynamiques, comme la chaleur de l'adsorption et l'énergie d'activation jouent un rôle important en prévoyant le comportement d'adsorption et tous les deux dépendent fortement de la température [IV.25].

De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [IV.26- IV.29]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

D'une façon générale, le phénomène de sorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier 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, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

## Références

- [IV.1] Sharif M.Al-Reza, Jung InYoon Hyo JungKim,Jong-SangKim et Sun ChulKang , Anti-inflammatory activity of seed essential oil from *Zizyphus jujube*, Food and Chemical Toxicology;48 (2010) 639-643.
- [IV.2] F. El Hachimi , A. El Antari, M. Boujnah , A. Bendrisse, C. Alfaiz. Comparaison des huiles des graines et de la teneur en acides gras de différentes populations marocaines de jujubier, de grenadier et de figuier de barbarie. *J. Mater. Environ. Sci.* (2015) 1488-1502.
- [IV.3] Merouani Djilalli Redha, Traitement de colorant azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), thèse doctorat, université de Mostaganem (2011).
- [IV.4] S.D. Richardson, C.S. Wilson, K.A. Rusch, Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system, *Ground Water* 42 (2004) 678-688.
- [IV.5] J. Rochat, P. Demenge, J.C. Rerat, Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B, *Toxicological European Research* 1 (1978) 23-26.
- [IV.6] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 956-964.
- [IV.7] J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, « Chimie organique, 3. Composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, (1974) 232-235.
- [IV.8] M. Lemonnier, M. Viguiet, «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7e (2002)104-105.
- [IV.9] Abechi SE, Gimba CE, Uzairu A, Kagbu JA, Ocholi OJ. Equilibrium adsorption studies of methylene blue onto palm kernel shell-based activated carbon. *Int Refereed J Eng Sci*, 38 (2013).
- [IV.10] Okman I, Karagöz S, Tay T, Erdem M. Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide. *Appl Surf Sci*, 293 (2014) 138-142
- [IV.11] P.Chuenklang, S.Thungtong and T.Vitidsant, Effect of activation by alkaline solution on properties of activated carbon from Rubber Wood, *Journal of Metals, Materials and Minerals.*,12 (2002) 29-38.
- [IV.12] Arenst Andreas Arie, Vincent and Aditya Putranto, Activated carbons from KOH-activation of salacca peels as low cost potential adsorbents for dye removal *Advanced Materials Letters.*, 7( 2016) 226-229.
- [IV.13] Xiao-Juan Jin, Zhi-Ming Yu And Yu Wu, Preparation of Activated Carbon from Lignin obtained by straw Pulping by KOH And K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> chemical activation, *Cellulose Chem. Technol.*, 46(2012) 79-85

**[IV.14]** ASTM D 2866, 28867 -70 Ash Content and Moisture of Activated carbon. Extracts were repinted; with permission from the Annual book of ASTM Standart copyright, ASTM. 1916 Race Street, Philladelphia PA19103.

**[IV.15]** ISO 562-1981 Determination of the volatile matter content of hard coal and coke .the full text can be obtained from the ISO Central Secretariat Case Postal 56, CH-1211 :Geneva 20 or from any ISO member

**[IV.16]** ASTM D 3172-73 Fixed carbon, Last previous edition D 3172 - 73. Annual Book of ASTM Standards, 05.05. (1984)

**[IV.17]** 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.18]** 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.

**[IV.19]** J.Jagiello, J.P.Olivier; A Simple Two-Dimensional NLDFT Model of Gas Adsorption in Finite Carbon Pores.Application to Pore Structure Analysis. *J Phys Chem C.* 113(2009), 19382-19385.

**[IV.20]** J.Jagiello, M. Thommes; Comparison of DFT characterization methods based on N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon.* 42(2004) 1227–1232

**[IV.21]** A. Reffasa, V. Bernardeta, B. Davida, L. Reinerta, M. Bencheikh Lehocineb, M. Duboisc, N. Batissec, L. Duclauxa, Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 779–788.

**[IV.22]** 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.

**[IV.23]** 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.

**[IV.24]** B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.

**[IV.25]** 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).

**[IV.26]** 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.

**[IV.27]** I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337-346.

**[IV.28]** Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 152-156.

**[IV.29]** Raghuvanshi et al, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase, *Applied ecology and environmental research* 2 (2004) 35-43.

## Chapitre V

### Préparation des charbons actifs JB-N et JB-K pour l'adsorption de l'Orange G

#### V.1. Introduction

L'activation chimique est souvent utilisée pour préparer des charbons actifs à partir de déchets d'une biomasse par des agents activants [V.1-V.3]. Parmi ces agents activants l'hydroxyde de potassium (KOH) et Hydroxyde de sodium (NaOH) qui offrent plusieurs avantages [V.4, V.5], cependant les inconvénients de l'utilisation du KOH ont été négligés [V.6]. Ensuite, nous avons caractérisé les matériaux obtenus par des analyses physico-chimiques vues précédemment. Les charbons actifs préparés ont été utilisés pour l'élimination du colorant textile (Orange G).

#### V.2. Caractérisation des charbons actifs préparés

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

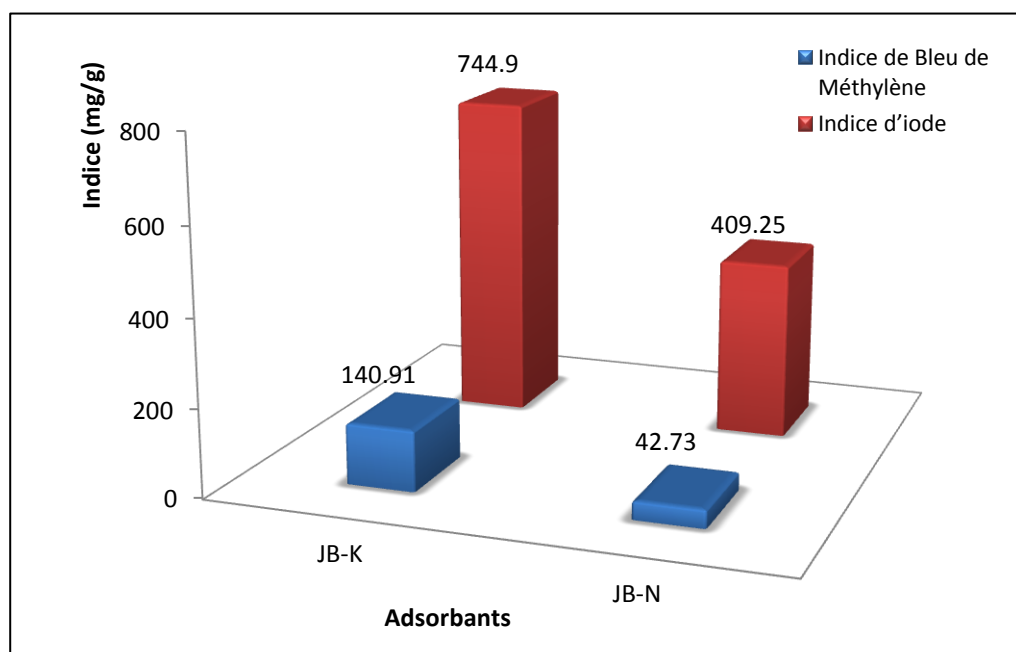
L'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène sont deux paramètres très importants dans la caractérisation des charbons actifs. Le tableau V.1 représente les résultats obtenus les deux charbons actifs.

**Tableau V.1** Détermination de l'indice d'iode et de bleu de méthylène des charbons actifs JB-K et JB-N.

Charbon actif	JB-K	JB-N
Indice d'iode (mg/g)	744,90	409,25
Indice de bleu de méthylène (mg/g)	140,91	42,73

Les valeurs d'indice d'iode et de bleu de méthylène sont 744,90 mg/g et 140,91 mg/g pour le charbon **JB-K** et 409,25 mg/g et 42,73 mg/g pour le charbon **JB-N** respectivement.

Ces résultats montrent que l'indice d'iode et de bleu de méthylène les plus élevés ont été obtenus pour le charbon **JB-K**, les noyaux de jujube activés chimiquement par l'hydroxyde de potassium (KOH) qui permet d'obtenir un matériau de porosité bien développée par rapport à ceux activés par l'hydroxyde de sodium (NaOH).



**Figure V.1** Indice d'iode et de bleu de méthylène des charbons actifs JB-K et JB-N

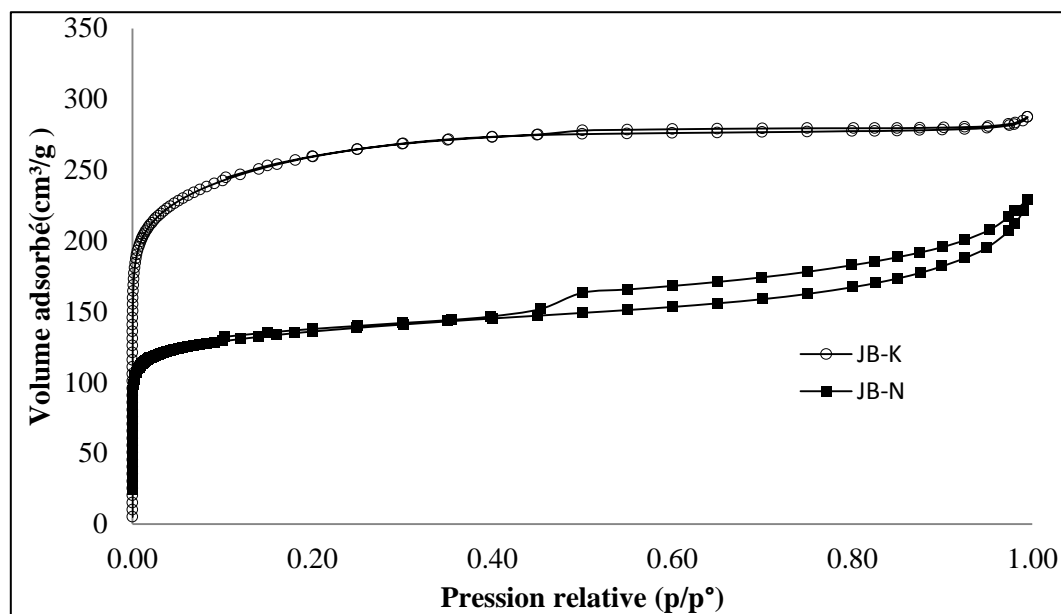
### V.2.2. Caractérisation de la texture poreuse

Les figures **V.2** et **V.3** présentent les isothermes d'adsorption–désorption de  $N_2$  et  $CO_2$  des charbons actifs **JB-K** et **JB-N**.

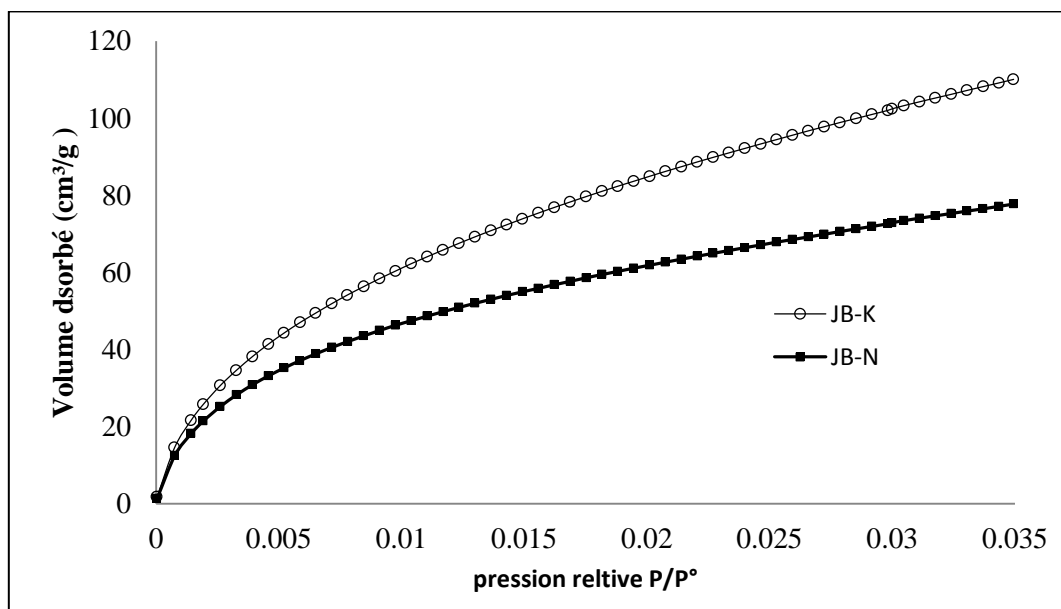
Dans le cas du charbon actif **JB-K**, l'isotherme de  $N_2$  est de type I selon la classification de l'IUCPA où le remplissage des micropores peut se produire par le remplissage primaire à  $P/P_0$  très faible ( $P/P_0 < 0,3$ ) [V.7]. Pour le **JB-N**, l'isotherme d'adsorption–désorption de  $N_2$  est de type IV, caractérisé par la présence de boucle d'hystérésis qui confirme l'existence d'une mésoporosité [V.8, V.9]. La boucle d'hystérésis est associée au processus secondaire de condensation capillaire, ce qui entraîne un remplissage complet des mésopores à  $0,4 < P/P_0 < 1$ .

Les isothermes d'adsorption de  $CO_2$  à 273 K ont été enregistrées pour calculer le volume d'ultramicro pore ( $V_{ultramicro}$ ) car les ultramicro pores étroits peuvent être plus facilement

accessibles par le  $\text{CO}_2$  que par le  $\text{N}_2$ . De plus, le petit diamètre cinétique de la molécule de  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$ : 3.3 Å,  $\text{N}_2$ : 3.6 Å) et l'adsorption de  $\text{CO}_2$  à des températures relativement élevées sonder de tels ultramicropores [V.10, V.11]. Le charbon actif **JB-K** a montré de meilleures performances pour l'adsorption de  $\text{CO}_2$  que le charbon actif **JB-N**.



**Figure V.2** Isothermes d'adsorption /désorption de  $\text{N}_2/77\text{ K}$  sur les charbons actifs JB-K et JB-N



**Figure V.3** Isothermes d'adsorption /désorption de  $\text{CO}_2/273\text{ K}$  sur les charbons actifs JB-K et JB-N

La dérivée des volumes poreux cumulés donnant la distribution de taille de pores (nm) est obtenue par la méthode NLDFT. Cette méthode a été appliquée pour estimer la distribution de la taille de pores sur la base d'un modèle géométrique de pores en fente [V.12]. Les distributions de la taille des pores (PSD) présentent les isothermes d'adsorption de  $N_2$  à 77 K et  $CO_2$  à 273 K sur les figures V.4 et V.5, respectivement.

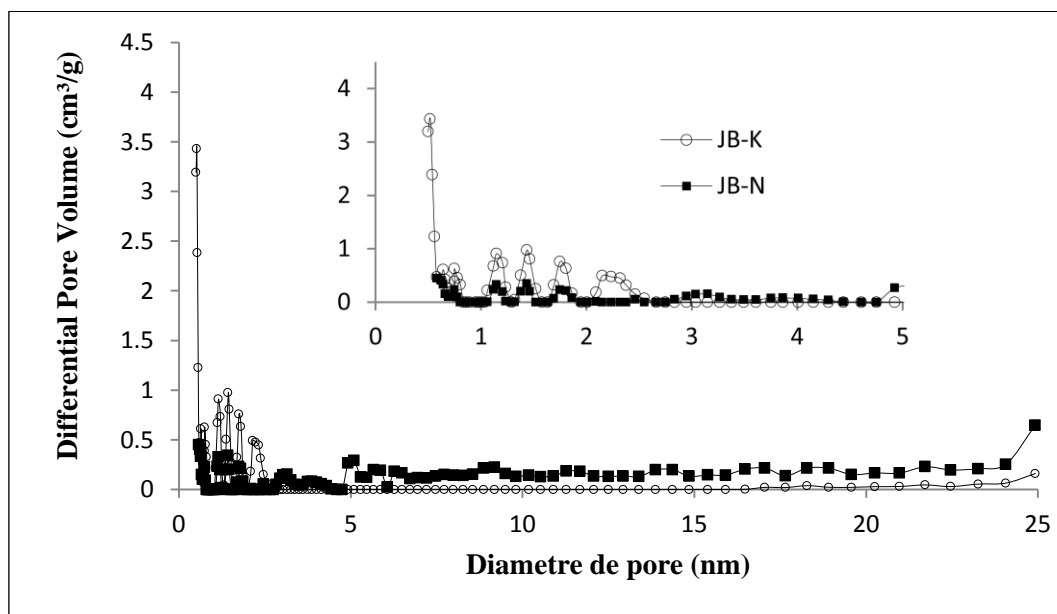


Figure V.4 Distribution de la taille des pores pour JB-K et JB-N selon la méthode NLDFT, adsorption de  $N_2$  à 77 K

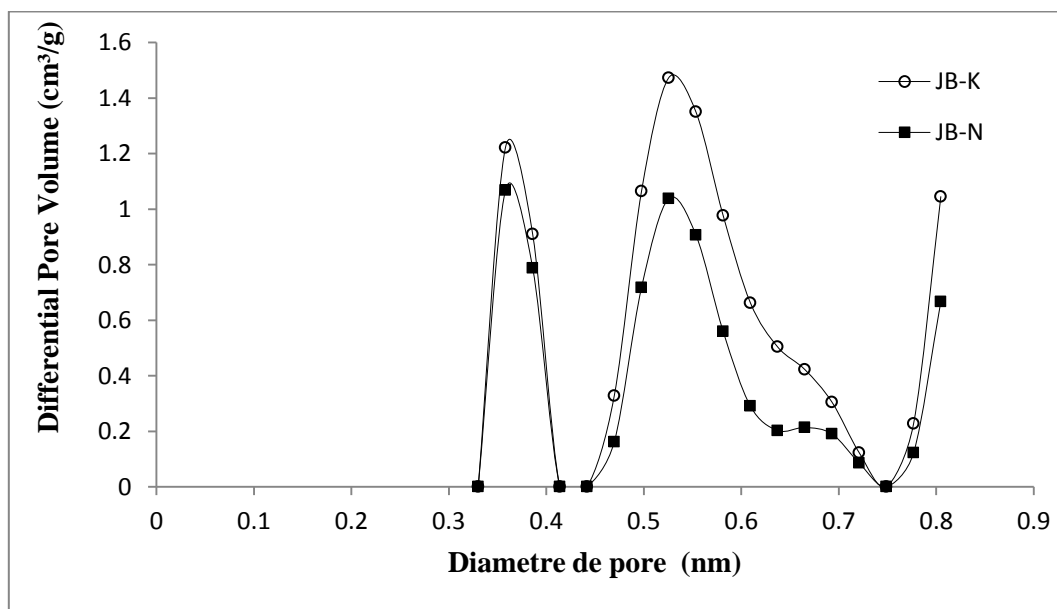


Figure V.5 Distribution de la taille des pores pour JB-K et JB-N selon la méthode NLDFT, adsorption de  $CO_2$  à 273 K

Les figures **V.4** et **V.5** illustrent les distributions de la taille des pores obtenues par la méthode de NLDFT, Le N<sub>2</sub> adsorbé à 77 K confirme que le **JB-K** présente principalement des pores de diamètres inférieurs à 3 nm tandis que le **JB-N** présente une distribution décalée vers des tailles des pores plus grandes (>3 nm). La distribution de la taille des pores des charbons actifs de **JB-K** et **JB-N** confirme que ces charbons actifs appartiennent à la structure microporeuse et mésoporeuse, respectivement.

L'adsorption de CO<sub>2</sub> a été largement utilisée pour déterminer la distribution des pores microporeux des charbons actifs. La diffusion de CO<sub>2</sub> se fait dans des petits micropores (ultramicro pores ayant un diamètre inférieur à 0,7 nm) tandis que la diffusion de N<sub>2</sub> dans ce type de pores est limitée par une cinétique de diffusion lente [**V.13**]. Deux pics forts ont pu être observés pour les deux charbons actifs mais le charbon actif **JB-K** a montré une meilleure performance pour l'adsorption de CO<sub>2</sub> que **JB-N** avec un  $V_{\text{ultramicro}} = 0,109 \text{ cm}^3 / \text{g}$ .

Les propriétés de texture des charbons actifs : la surface BET ( $S_{\text{BET}} \text{ m}^2/\text{g}$ ), le volume total des pores ( $V_{\text{PT}} \text{ cm}^3/\text{g}$ ), le volume microporeux ( $V_{\text{mic}} \text{ cm}^3/\text{g}$ ), le volume mésoporeux ( $V_{\text{més}} \text{ cm}^3/\text{g}$ ), le volume supermicroporeux ( $V_{\text{supmicro}} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) et le volume ultramicroporeux ( $V_{\text{ultrmicro}} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) sont résumés dans le tableau **V.2**.

**Tableau V.2** Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants étudiés

propriété	Adsorbant	
	JB-K	JB-N
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	961	517
$V_{\text{PT}} (\text{cm}^3/\text{g})$	0,427	0,332
$V_{\text{més}} (\text{cm}^3/\text{g})$	0,039	0,144
$V_{\text{mic}} (\text{cm}^3/\text{g})$	0,387	0,193
$V_{\text{supmicro}} (\text{cm}^3/\text{g})$	0,246	0,169
$V_{\text{ultrmicro}} (\text{cm}^3/\text{g})$	0,109	0,032

La surface BET obtenue et le volume poreux total pour **JB-K** étaient respectivement de 961 m<sup>2</sup>/g et 0,427 cm<sup>3</sup>/g tandis que les valeurs correspondantes pour **JB-N** étaient de 517 m<sup>2</sup>/g et 0,332 cm<sup>3</sup>/g. Les micropores représentent approximativement 90 % du volume total des pores pour **JB-K** et 58 % pour **JB-N**. Alors nous pouvons conclure que la texture du

charbon actif à base de noyaux de Jujube activée chimiquement par KOH et NaOH est constituée principalement de micropores et mésopores, respectivement.

Le NaOH est un alcalin plus fort que le KOH donc il pourrait réagir avec la matière carbonisée plus violemment et causer des pores plus grands car cet agent chimique préfère élargir les pores plutôt que d'en développer de nouveaux. Par contre le KOH produit un charbon actif avec une surface spécifique plus grande et un bon développement des pores [V.14].

### V.2.3. Structure morphologique par MEB

Les figures V.6 et V.7 regroupent les images de microscopie électronique à balayage de la surface des charbons actifs préparés **JB-K** et **JB-N** qui montrent une surface relativement hétérogène mais l'image de MEB de **JB-K** présent des micropores et une morphologie de surface plus lisse, en revanche la surface du charbon actif **JB-N** observée par MEB exhibe moins de porosité.

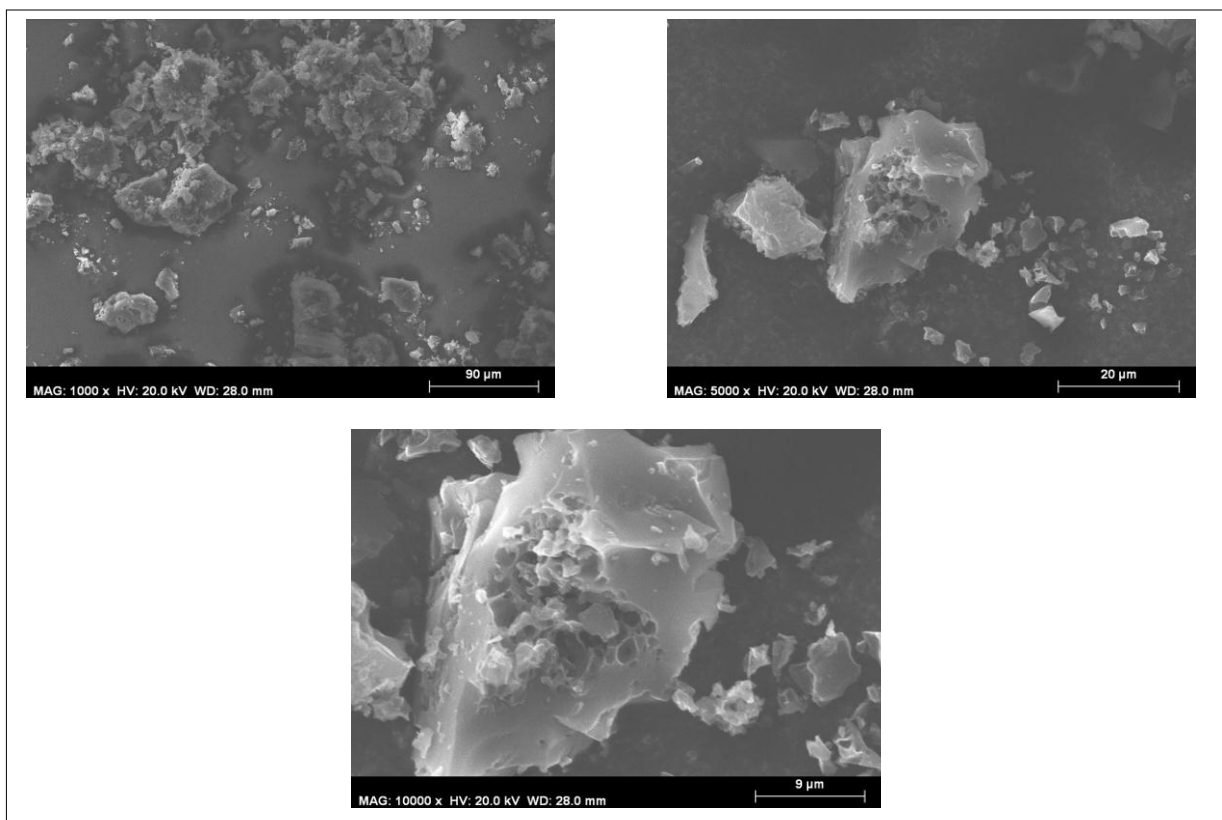
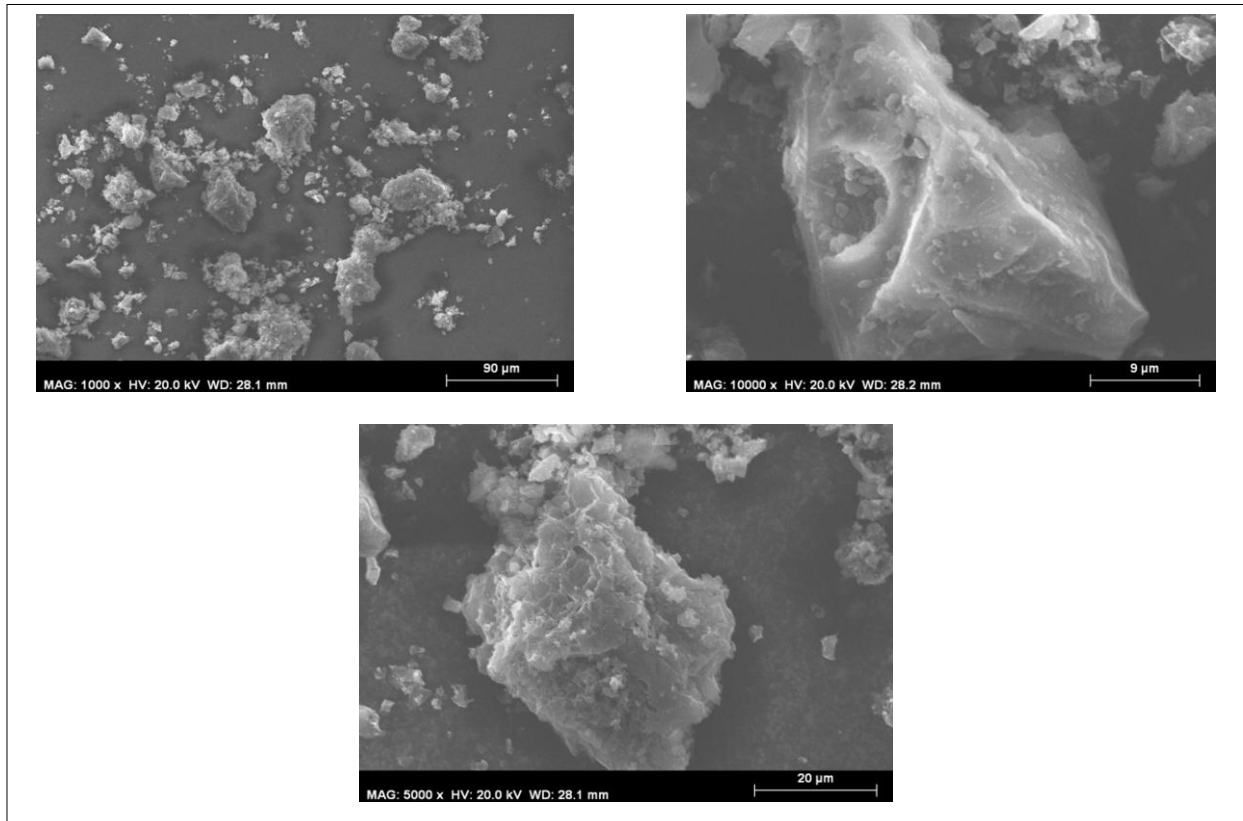


Figure V.6 Micrographe MEB du charbon actif préparé JB-K



**Figure V.7** Micrographe MEB du charbon actif JB-N

La microanalyse à dispersion d'énergie (MEB/EDS) des charbons actifs préparés **JB-K** et **JB-N** indique surtout la présence du carbone en majoritaire mais également de certains hétéroatomes, tels que Mg, O, Ca et Si du précurseur d'origine (Figure **V.8** et **V.9**). La détection de Si et Ca sur les mêmes zones peut indiquer la présence de particules de silicate de calcium ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ).

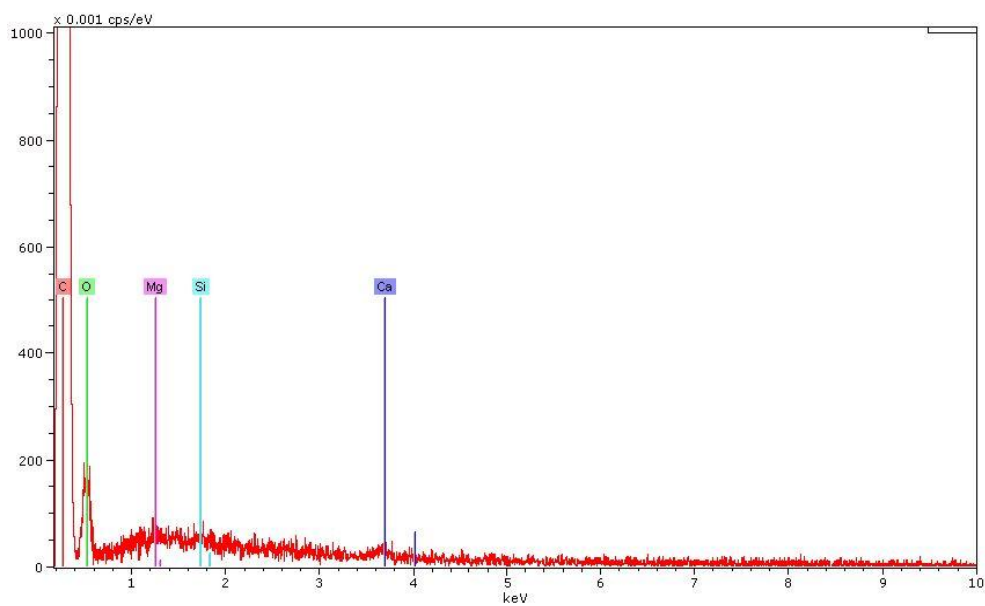


Figure V.8 Spectre EDS du charbon actif JB-K.

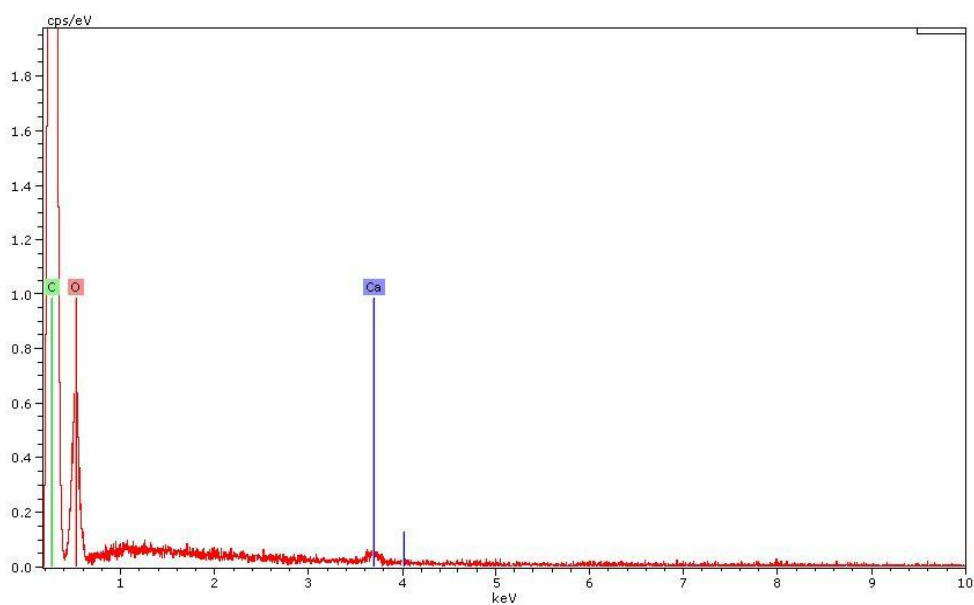
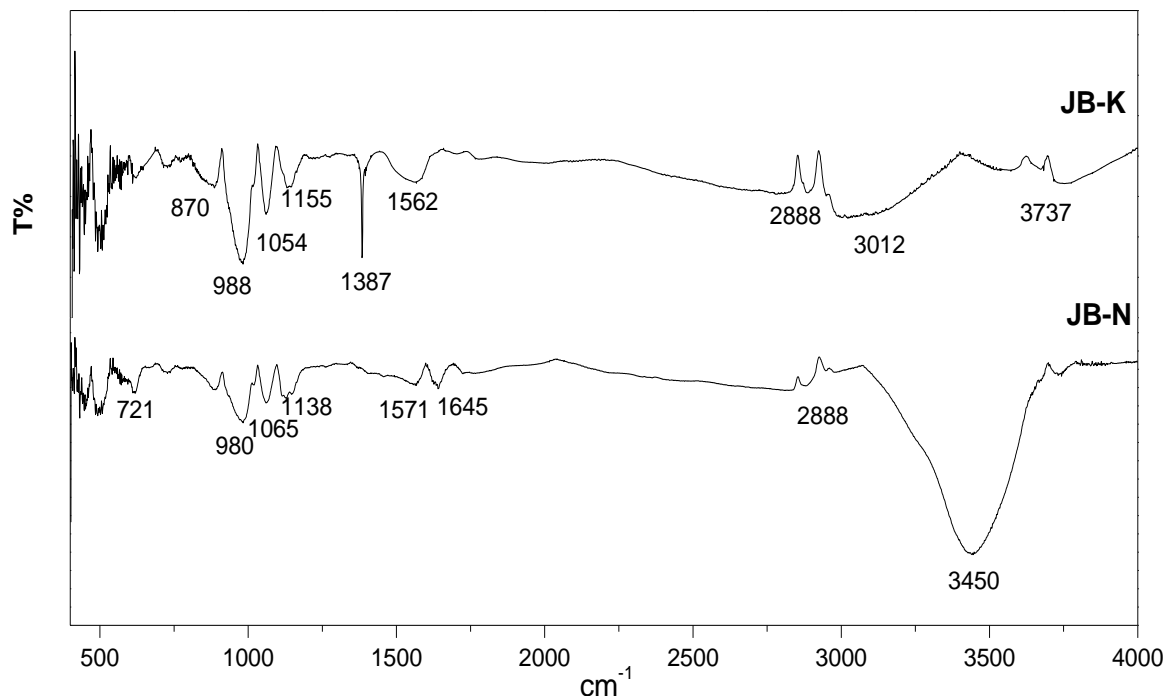


Figure V.9 Spectre EDS du charbon actif JB-N .

### V.2.4. Interprétation des spectres IRTF

L'analyse infrarouge s'effectue sur des pastilles de KBr fabriquées. Les spectres infrarouges des charbons actifs sont dépeints sur la figure V.10.



**Figure V.10** Spectres infrarouge des charbons actifs JB-K et JB-N

La figure V.10 montre que les charbons actifs préparés par les deux agents chimiques d'activation donnent des spectres IRTF de profils presque semblables. L'analyse de ces spectres présente de nombreuses fonctions à la surface des charbons actifs.

Pour le charbon actif **JB-K**, l'interprétation possible du spectre peut être faite comme suit :

- 3737 cm<sup>-1</sup>: une faible bande indiquant la présence des groupements -O-H libre (alcooliques et phénoliques).
- 3012 cm<sup>-1</sup>: une bande moyenne indiquant la présence des groupements alcooliques et phénoliques (-OH); groupement -NH<sub>3</sub>.
- 2888 cm<sup>-1</sup>: une bande relative à des vibrations d'élongation du groupement C-H.
- 1562 cm<sup>-1</sup>: groupement amides (type amide II), groupement nitrates et nitrites (vibration d'élongation N=O), vibration d'élongation C=C aromatique variable, la présence des groupements C-N=O.
- 1387 cm<sup>-1</sup>: vibration de déformation du groupement C-CH<sub>3</sub>.
- 1155 cm<sup>-1</sup>: attribuée à la vibration d'élongation d'un groupement éther CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>.
- 1054 cm<sup>-1</sup>: groupement phosphates, groupements esters, groupements anhydres carboxyliques.

- $988\text{ cm}^{-1}$  : groupements alcools C-OH primaire ou éventuellement tertiaires.
- $870\text{ cm}^{-1}$ : groupement alcènes (C=C-H), 2 C-H aromatique voisins, et deux atomes voisins de H (1,4-disubstitution).

Pour le charbon actif de **JB-N**, une interprétation possible du spectre est :

- $3450\text{ cm}^{-1}$ : ces bandes peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des groupements OH dans les alcools ou éventuellement les phénols.
- $2888\text{ cm}^{-1}$ : une bande relative à des vibrations d'élongation du groupement C-H.
- $1654\text{ cm}^{-1}$ : groupements  $\text{-C=CH}$  et  $\text{-N=C=H-}$ .
- $1571\text{ cm}^{-1}$ : groupements amide de NH et  $\text{-NH}_3^+$ , groupement C=N- cycles conjugués, et groupements soufrés.
- $1138$  et  $1065\text{ cm}^{-1}$ : vibration d'élongation de C-O, vibration d'élongation asymétrique de C-Cl.
- $980\text{ cm}^{-1}$ : groupements alcools C-OH primaire ou éventuellement tertiaires.
- $721\text{ cm}^{-1}$ : groupements alcènes. Cycle aromatique monosubstituée (cinq atomes de H voisins). Cycles benzéniques 1,2-disubstitution. Vibration d'élongation asymétrique (C-Cl).

### V.2.5. Méthode de Boehm

Le test de Boehm est un dosage en retour des fonctions oxygénées présentes dans le charbon actif. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus en termes de base en milliéquivalents grammes de base consommés par gramme de charbon actif étudié.

**Tableau V.3** Identification des groupements fonctionnels des charbons actifs étudiés

Groupement Adsorbants	Acide carboxylique	Lactone	Phénol	Groupes oxygénés totaux (meq/g)
<b>JB-K</b>	0,16	0,51	0,82	1,49
<b>JB-N</b>	0	0,33	0,16	0,49

La surface de charbon actif **JB-K** contient des groupements acides carboxyliques avec une concentration maximale de  $0,16\text{ meq/g}$ , puis de lactones avec une concentration maximale de  $0,51\text{ meq/g}$ .

Le charbon actif **JB-N** révèle une plus faible présence de groupements lactoniques et phénoliques. Le charbon actif **JB-K** est le plus riche en groupements oxygénés par rapport au charbon actif **JB-N** avec une concentration de 1,49 contre 0,49 meqg/g.

### V.2.6. pH de point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle [V.15]. Les résultats sont présentés graphiquement sur la figure V.11.

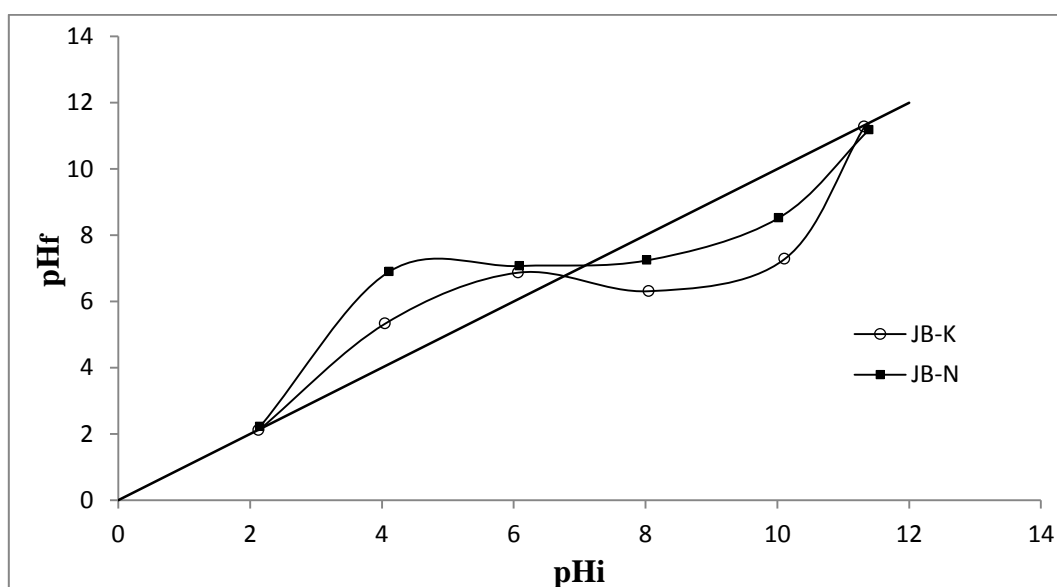


Figure V.11 Points de charge nulle pour les charbons actifs JB-K et JB-N

La surface du charbon actif peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. Lorsque le pH de la solution est inférieur au  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  du charbon ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ ), celui-ci a un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Par contre, si le pH du milieu est supérieur au  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  du charbon ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ ), la surface de charbon actif présente une charge négative [V.16], qui favorise l'adsorption des espèces cationiques. Les valeurs de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de **JB-K** et **JB-N** sont égales à 6,8 et à 7,2, respectivement.

### V.3. Application de l'adsorption

#### V.3.1. Paramètres d'adsorption

L'application des adsorbants préparés à base de noyaux de jujube pour l'adsorption de l'Orange G (OG) est fortement influencée par divers paramètres tels que le temps de contact, le pH et la dose de l'adsorbant.

##### V.3.1.1. Effet du temps de contact

Les figures V.12 et V.13 montrent les résultats obtenus pour l'adsorption de l'Orange G par les charbons actifs préparés JB-K et JB-N. Le pourcentage d'élimination des colorants augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante caractérisant l'état d'équilibre entre le charbon actif et le colorant présent dans la solution aqueuse.

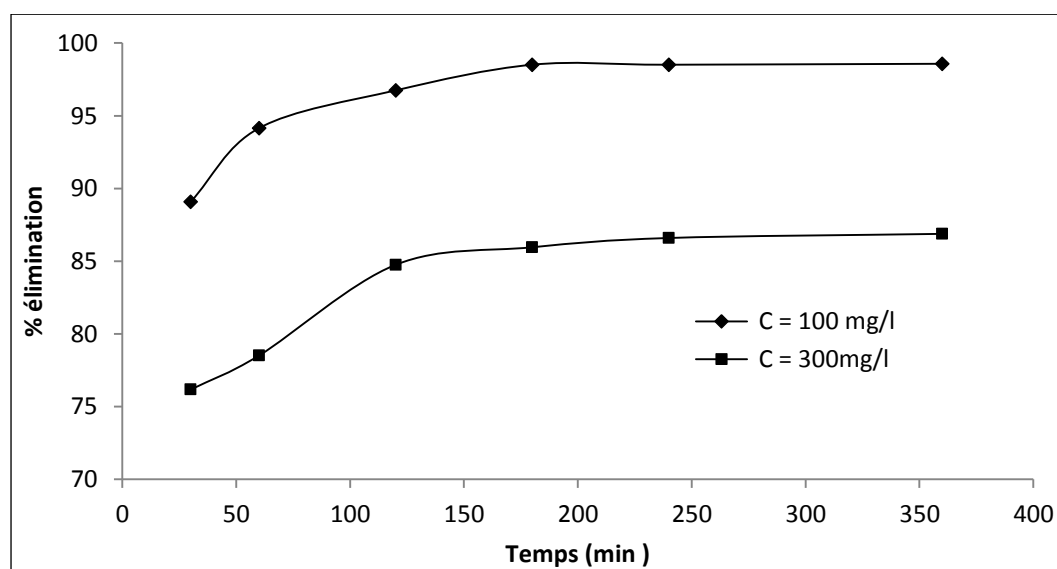
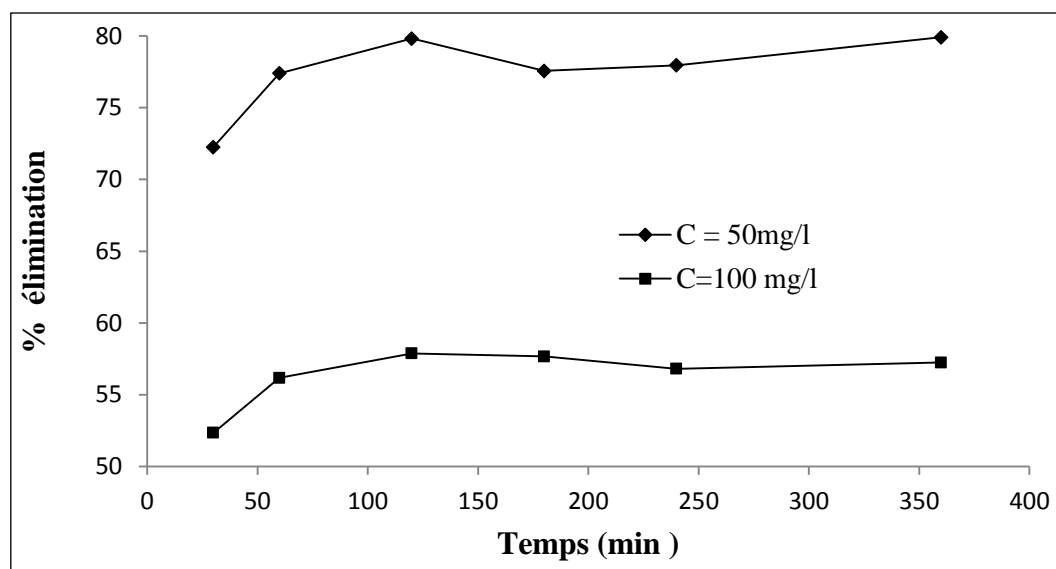


Figure V. 12 Taux d'élimination de l'OG par JB-K en fonction du temps de contact

La figure V.12 montre que le temps a une influence significative sur l'adsorption du colorant. Nous constatons que l'adsorption du colorant OG a été assez rapide dans les 120 premières minutes, puis a augmenté progressivement avec le temps de contact [V.17]. Après 180 min de temps de contact, aucune variation évidente du colorant adsorbé n'a été observée. Sur la base de ces résultats 180 min ont été pris comme temps d'équilibre.



**Figure V.13** Taux d'élimination de l'OG par JB-N en fonction du temps de contact

D'après les courbes présentées sur la figure **V.13**, le taux d'élimination de l'orange G sur le charbon actif JB-N par adsorption a été rapide au début, puis a ralenti progressivement. La capacité d'adsorption maximale de l'OG a été observée à 120 min; nous prendrons 120 min comme temps de contact d'équilibre.

### V.3.1.2. Effet de la dose de l'adsorbant

L'effet de la masse sur l'élimination de l'OG par les deux charbons actifs dans les mêmes conditions (température ambiante et vitesse d'agitation) est illustré sur la figure **V.14** et **V.15**. Nous remarquons que le taux d'élimination est différent pour tous les adsorbants, il augmente avec la dose de l'adsorbant employé. Cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation de la surface et à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption [**V.18**]. Pour l'élimination maximale du colorant de l'OG par **JB-K** et **JB-N**, une dose de 8 g/L d'adsorbant est requise.

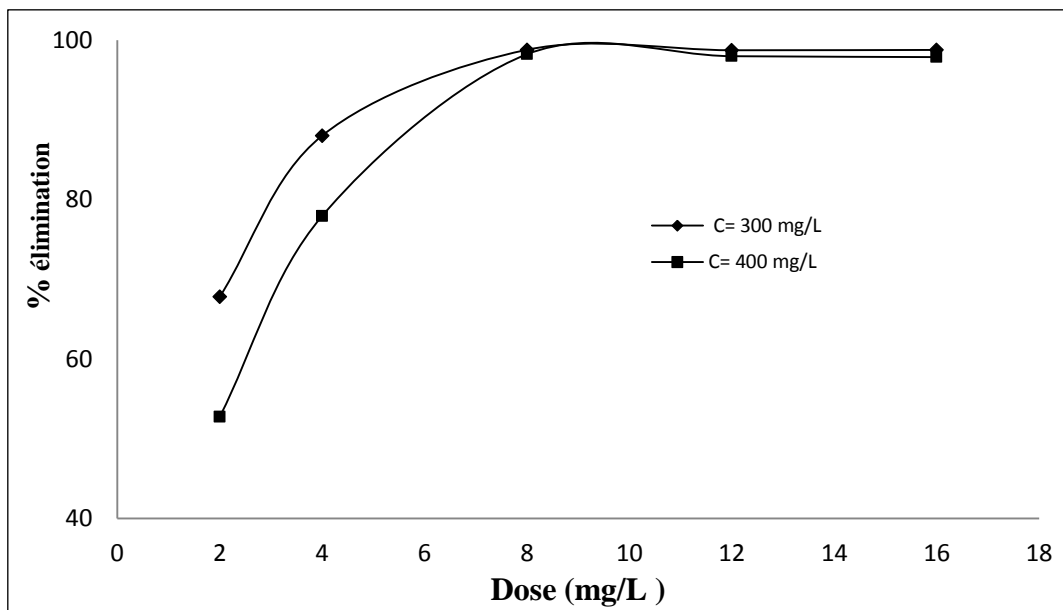


Figure V.14 Effet de la dose de l'adsorbant sur % d'élimination de l'OG par JB-K

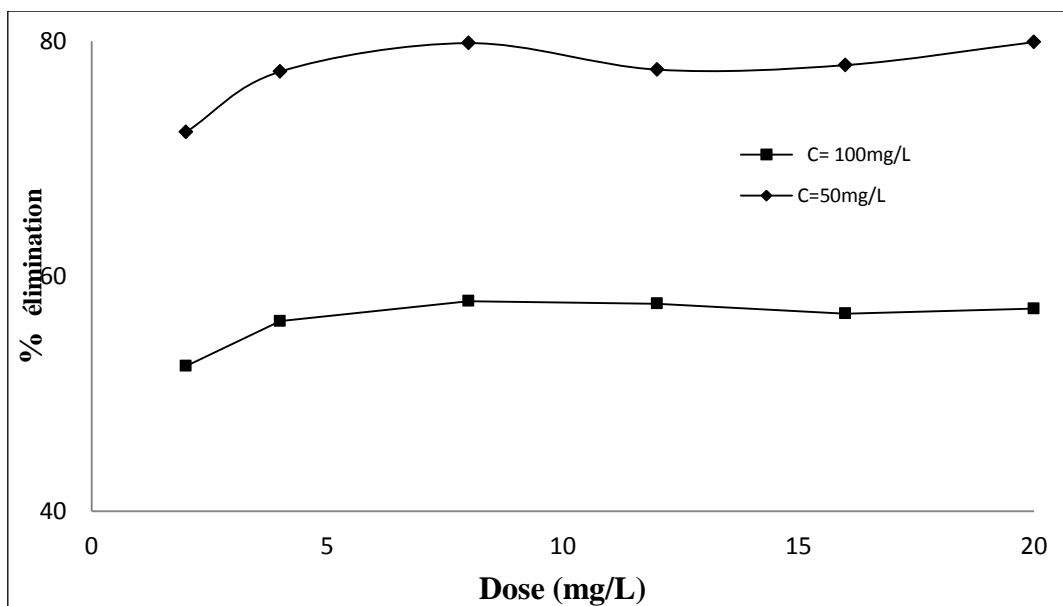


Figure V.15 Effet de la dose de l'adsorbant sur % d'élimination de l'OG par JB-N

### V.3.1.3. Influence du pH sur l'adsorption

Pour étudier l'influence du pH de la solution sur les capacités d'adsorption de l'Orange G dans des conditions d'équilibre, des expériences ont été étudiées en faisant varier le pH de la solution de colorant de 2 à 12. Les résultats d'adsorption en fonction du pH sont représentés graphiquement sur la figure V.16.

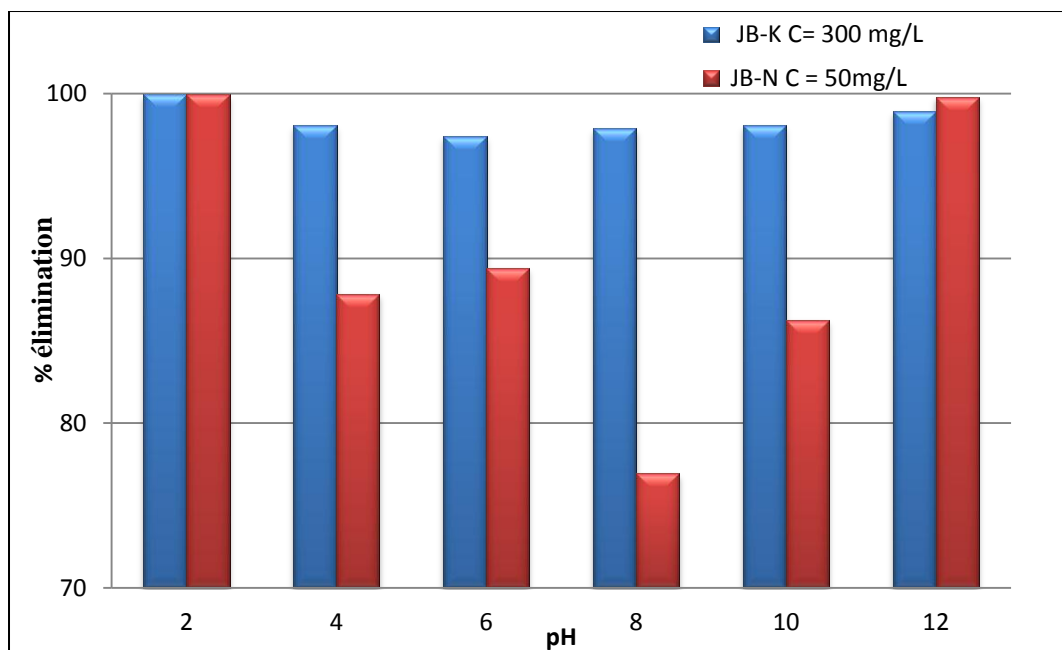


Figure V.16 Effet du pH sur l'adsorption de l'OG par JB-K et JB-N

D'après cette figure, nous remarquons que l'adsorption de l'OG est maximale à pH acide (pH = 2) pour les deux charbons actifs. A pH = 2, il existe une forte attraction électrostatique entre la surface positivement chargée de l'adsorbant et le colorant anionique négativement chargé[V.19]. Au fur et à mesure que le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et le nombre de sites chargés positivement diminue. Un site de surface chargé négativement sur l'adsorbant ne favorise l'adsorption du colorant anionique en raison de la répulsion électrostatique. Un résultat similaire a été observé pour l'adsorption de l'Orange G par les cendres volantes de bagasse [V.20].

### V.3.2. Isotherme d'adsorption de l'Orange G

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 [V.21]. Le modèle isotherme de Freundlich est également utilisé pour l'étude de l'hétérogénéité des surfaces des adsorbants [V.23]. Les résultats d'adsorption de l'Orange G sont tabulés dans le tableau V.4 et représentés graphiquement sur la figure V.17 pour les deux charbons actifs étudiés.

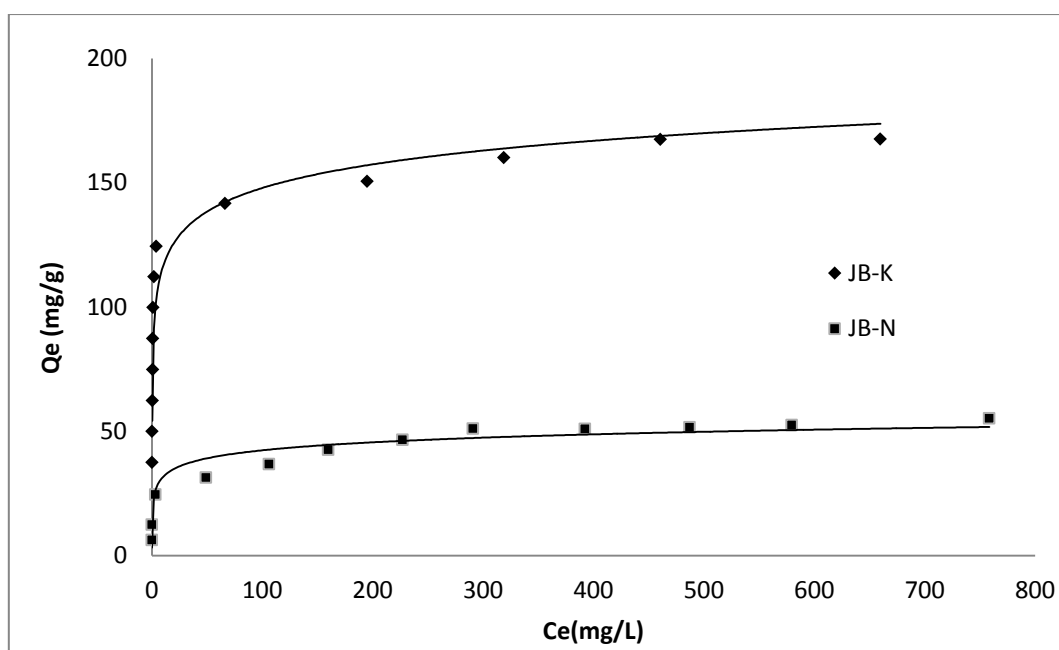


Figure V.17 Isotherme d'adsorption de l'OG par JB-K et JB-N

La figure V.17 montre clairement que le charbon actif **JB-K** activé chimiquement par l'hydroxyde de potassium a une grande capacité d'adsorption. La capacité d'adsorption augmente en fonction de la concentration initiale, les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbant deviennent nettement plus élevées à plus forte concentration donc il y a un effet de masse [V.23, V.24]. Plus la masse de soluté en solution est élevée, plus son adsorption sur le charbon actif est importante.

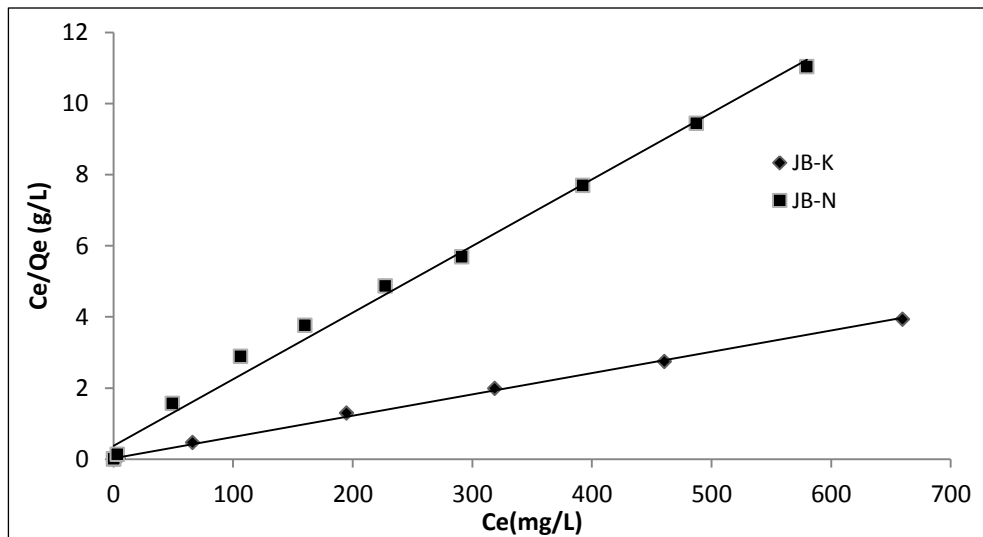


Figure V.18 Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'OG

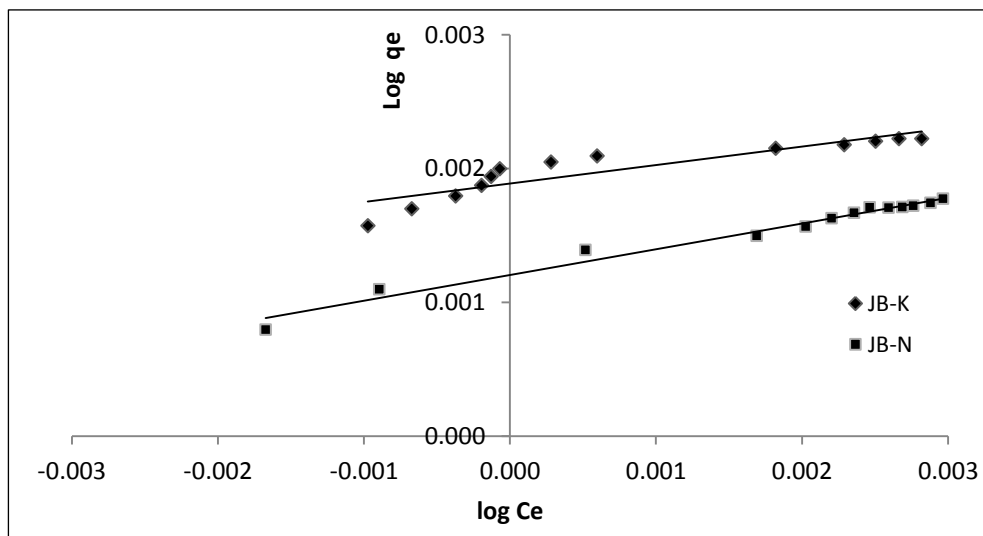


Figure V.19 Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'OG

Les figures V.18 et V.19 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 l'Orange G par les deux adsorbants considérés. La pente de la droite est liée 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 l'Orange G par le **JB-K** et **JB-N** respectives obtenues sont 166,67 et 55,56 mg/g. Ces valeurs des capacités maximales montrent clairement que l'activation par le KOH améliore la capacité de sorption de noyaux de Jujube par rapport à ceux qui sont activés par le NaOH.

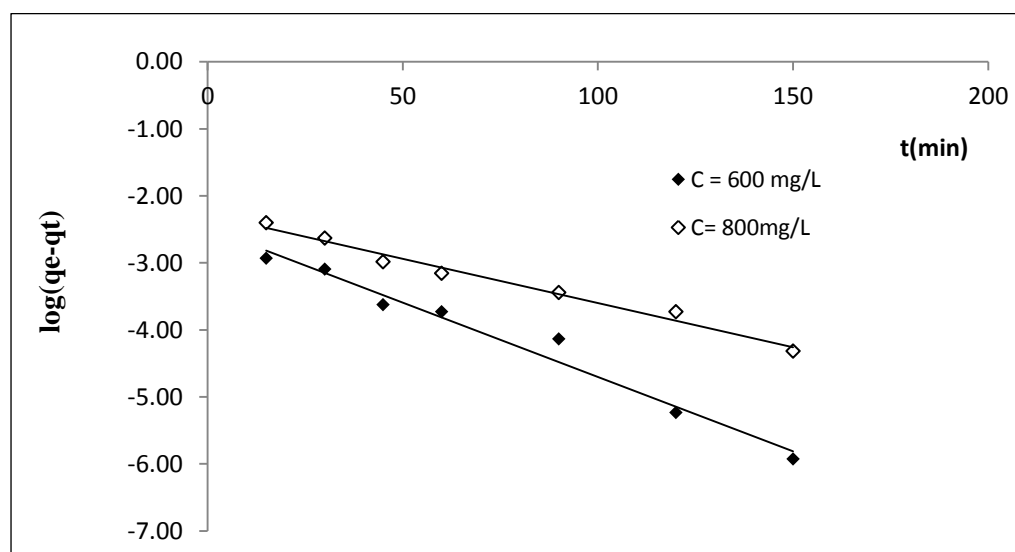
Le modèle de Freundlich décrit bien l'adsorption de l'OG par le charbon actif **JB-N** avec un coefficient de détermination 0,97 mais ne convient pas pour le charbon actif **JB-K** avec  $R^2 > 0,80$ . Le tableau V.4 montre également le paramètre n du modèle de Freundlich qui représente l'hétérogénéité de surface. Des valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable pour les deux charbons **JB-K** et **JB-N** [V.25].

**Tableau V.4** Résultats des isothermes d'adsorption de l'OG par JB-K et JB-N.

Charbon actif	Langmuir			Freundlich		
	b (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_f$ (mg/g)	n	$R^2$
JB-K	166,67	0,285	0,99	77,42	7,26	0,81
JB-N	55,56	0,039	0,99	16,01	5,19	0,97

### V.3.3. Cinétique d'adsorption de l'Orange G

Afin d'étudier les processus d'adsorption du colorant de l'Orange G sur les charbons **JB-K** et **JB-N**, une étude cinétique a été menée à l'aide de modèle de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire [V.26- V.28]. Les graphes linéaires des deux modèles de cinétique pour l'élimination de l'Orange G sont représentés sur les figures IV.20 à IV.23. Les paramètres de l'équation de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre obtenus pour les deux charbons sont regroupés dans le tableau V.5.



**Figure V. 20** Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'OG par JB-K

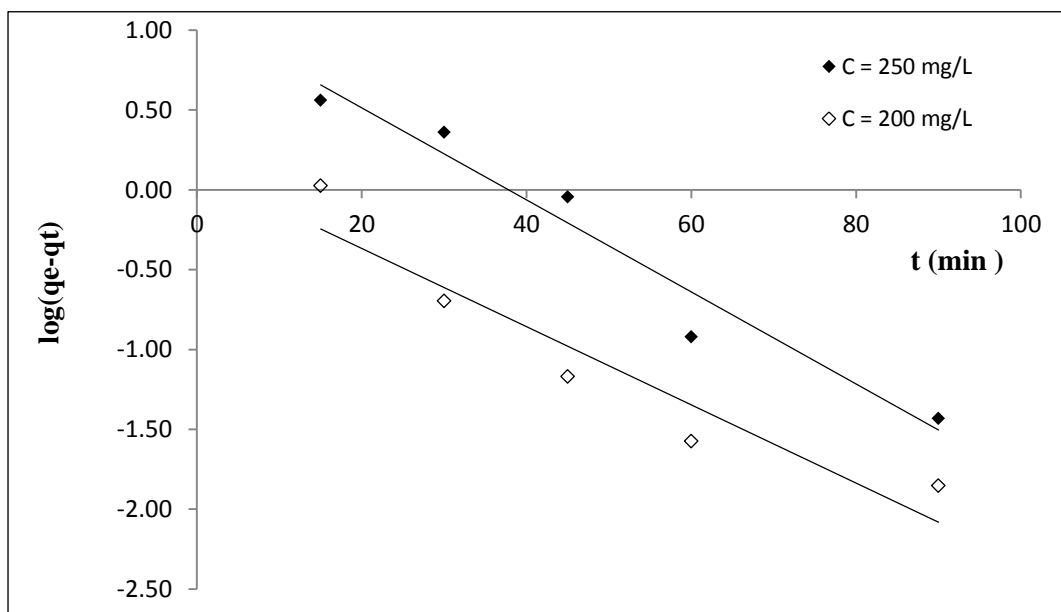


Figure V.21 Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'OG par JB-N

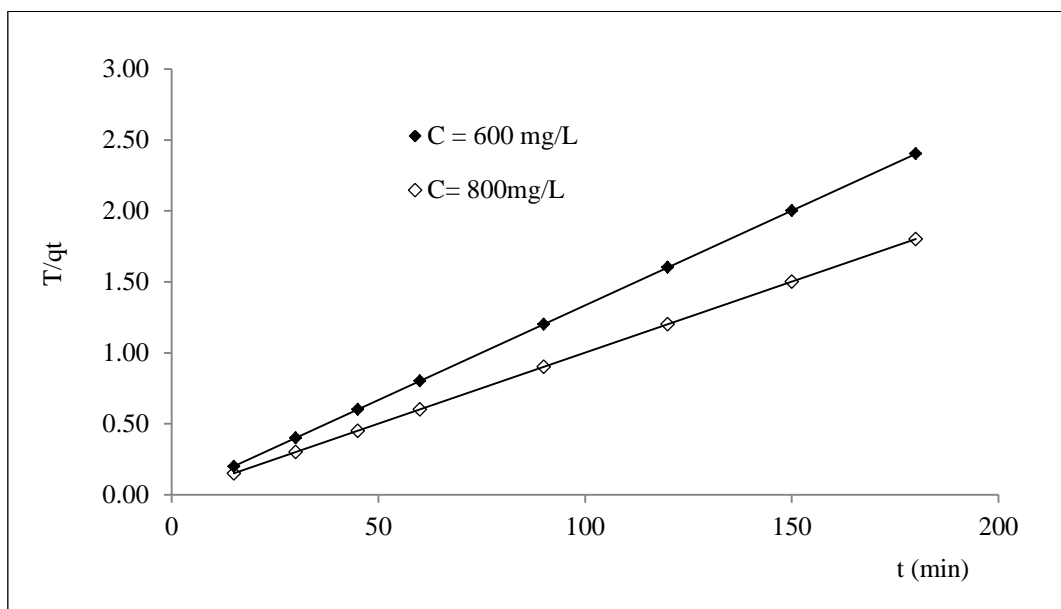
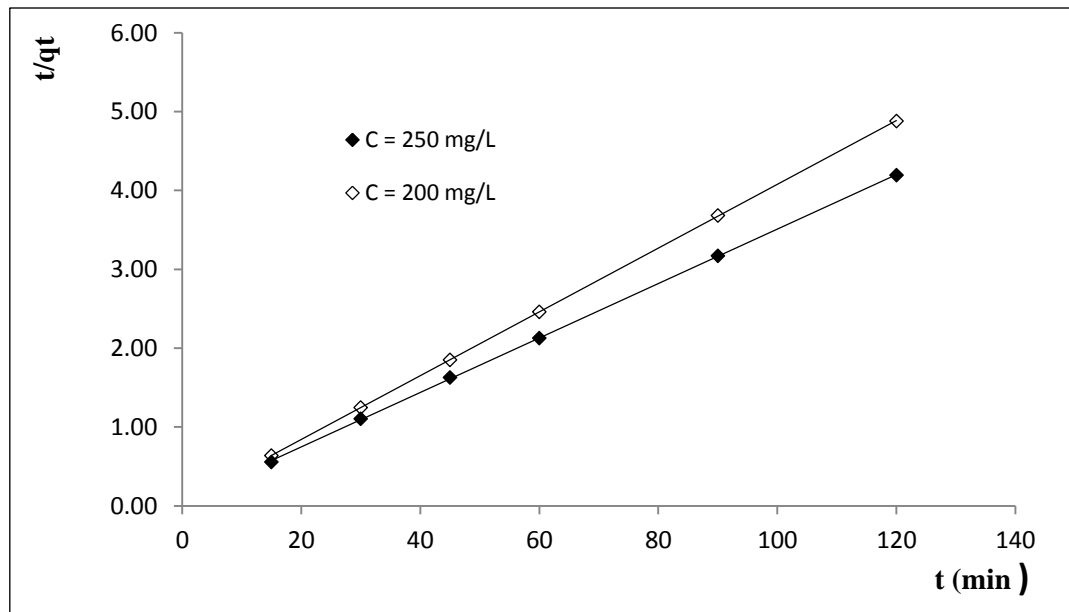


Figure V.22 Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'OG par JB-K



**Figure V.23** Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'OG par JB-N

L'ajustement linéaire de  $\log (q_e - q_t)$  convient au vu des valeurs de coefficient de détermination sont ( $R^2 > 0.9$ ). Par contre les valeurs de quantité adsorbée calculée,  $Q_{cal}$ , sont inférieures à celles obtenues expérimentalement,  $Q_{exp}$ . Ceci confirme que le modèle n'est pas en totale adéquation avec les résultats [V.29].

Les figures IV.22 et IV.23 montrent que les tracés de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  donne une bonne droite avec des coefficients de détermination plus élevé ( $R^2 = 1$ ), et les valeurs de  $q_e$  calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux pour ces deux concentrations [V.30].

D'après le tableau V.5, on remarque clairement que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation de cinétique de pseudo second ordre pour l'adsorption de l'OG pour les deux charbons actifs JB-K et JB-N. Cela montre que le modèle pseudo-second-ordre est mieux adapté aux données expérimentales que le modèle pseudo de premier ordre.

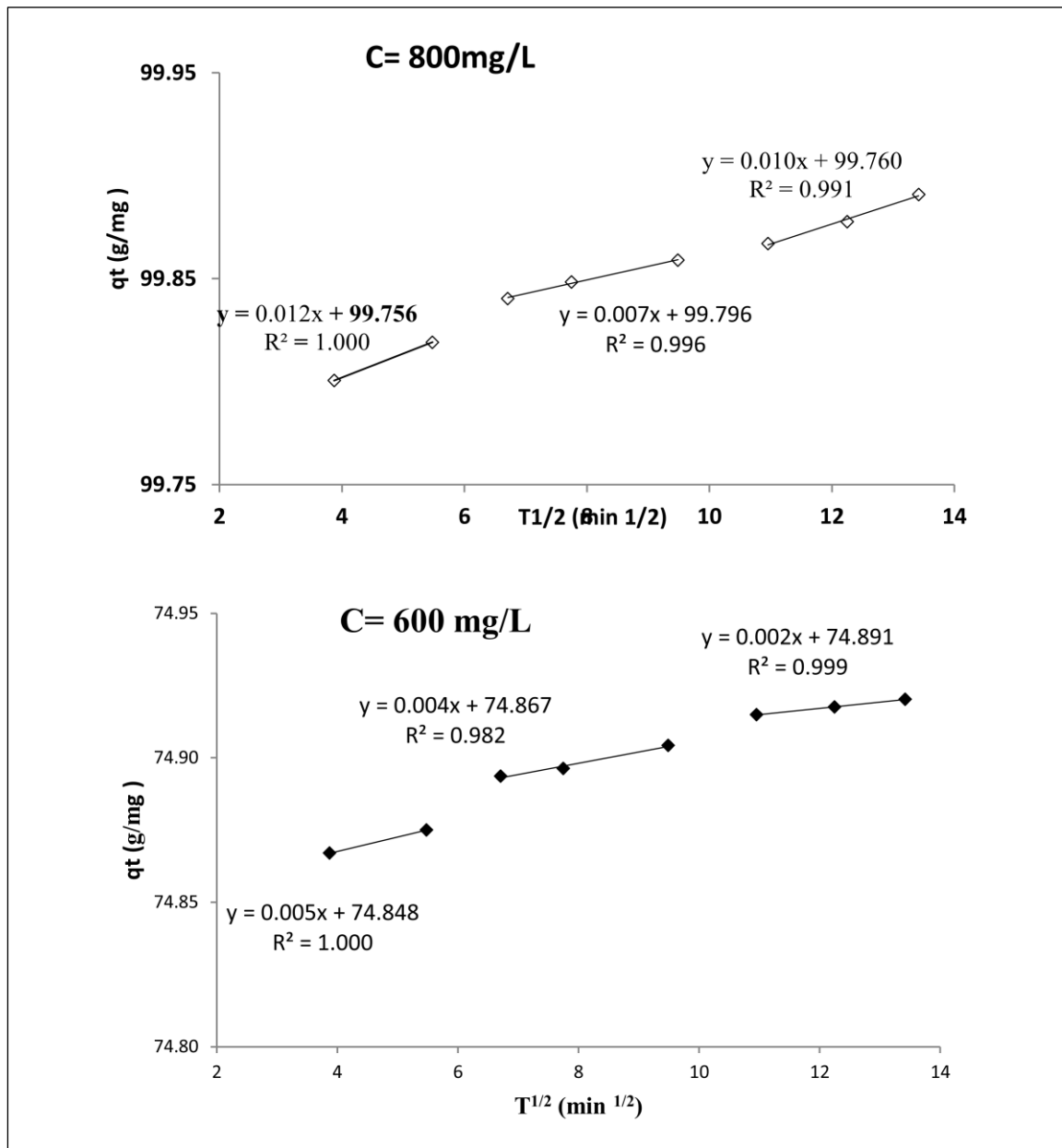


Figure V.24 Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de l'OG par JB-K

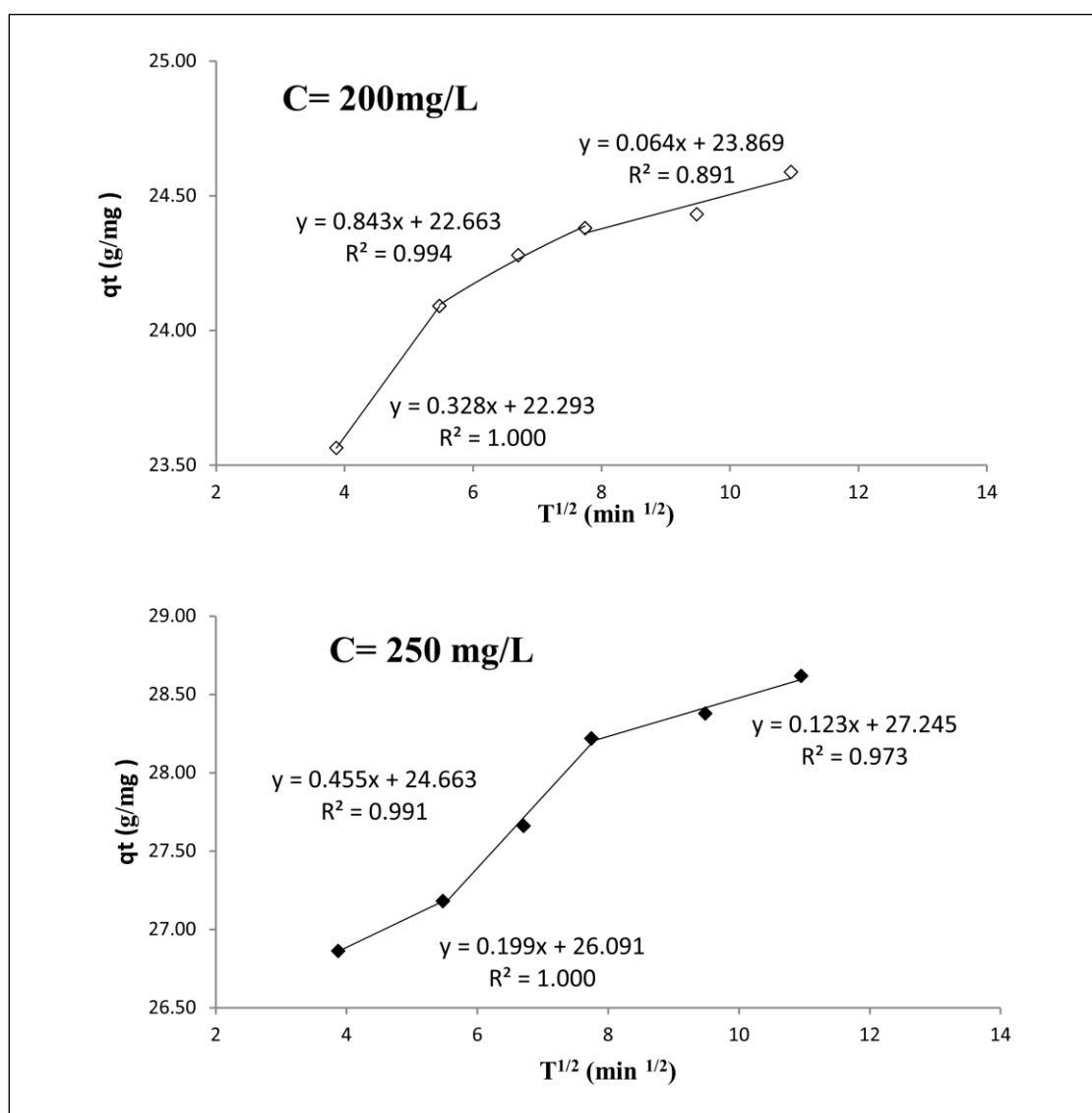


Figure V.25 Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de l'OG par JB-N

D'après les figures IV-24 et IV-25, les tracés ne sont pas linéaires sur toute la plage temporelle, ce qui indique que plus d'un mode de sorption implique dans l'adsorption de l'OG. Les courbes ci-dessous représentent des multi-linéarités insinuant l'existence de plusieurs étapes.

Le mécanisme d'adsorption pour l'élimination de tout adsorbant par un procédé d'adsorption peut être supposé comporter les quatre étapes suivantes: (i) diffusion en vrac; (ii) diffusion sur film; (iii) diffusion des pores ou diffusion intraparticulaire; et (iv) adsorption du colorant sur la surface absorbante [V.31]. Il a été démontré dans la littérature que la première étape pourrait être "négligée" si une vitesse d'agitation suffisante était utilisée. Pour les diagrammes de diffusion intraparticulaire, la première partie indique un effet de couche limite

au stade initial de l'adsorption. La deuxième partie de la courbe linéaire est l'étape d'adsorption graduelle où la diffusion intra-particulaire est l'étape limitant la vitesse. La troisième linéarité est attribuée au stade d'équilibre.

Les valeurs de  $k_{in}$  et  $C$  ont été obtenues à partir de la deuxième portion linéaire. Le tableau **V.5** présente les paramètres de diffusion intra-particulaire calculés pour le processus d'adsorption. Les deuxièmes tracés linéaires ne sont pas passés par l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption mais ce n'est pas la seule étape de contrôle de vitesse.

La valeur de  $C$  augmente qui correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire.

Le modèle de diffusion intraparticulaire pour les deux charbons préparés à base des noyaux de Jujube décrit bien la cinétique d'adsorption de l'OG avec des coefficients de corrélation relativement élevés, en général de 0,98 pour les deux charbons actifs **JB-K** et **JB-N**, ce qui indique l'existence d'une diffusion dans les pores [**V.32**].

**Tableau V.5** Résultats de cinétique d'adsorption de l'OG

	<b>Adsorbant</b>			
	<b>JB-K</b>		<b>JB-N</b>	
Concentration (mg/L)	<b>600</b>	<b>800</b>	<b>200</b>	<b>250</b>
q <sub>e</sub> (exp)(mg/g)	74,92	99,89	24,59	28,62
<b>Pseudo-premier-ordre</b>				
q <sub>e</sub> (calc)(mg/g)	0,083	0,102	1,13	2,97
K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,022	0,013	0,024	0,029
R <sup>2</sup>	0,97	0,98	0,90	0,95
<b>Pseudo-deuxième-ordre</b>				
q <sub>e</sub> (calc)(mg/g)	76,92	99,90	24,69	28,57
K <sub>2</sub> (g/mg min)	1,12	0,4008	0,0506	0,0207
R <sup>2</sup>	1	1	1	1
<b>Diffusion intraparticulaire</b>				
K <sub>in</sub> (mg/g min <sup>1/2</sup> )	0,004	0,007	0,129	0,455
C (mg/g)	74,867	99,796	23,395	24,663
R <sup>2</sup>	0,98	0,99	0,98	0,99

### V.3.4. Etude thermodynamique

Les études thermodynamiques sont utiles pour la détermination du changement d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), changement d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et changements d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) [V.33]. Le graphe de  $\ln K$  par rapport à  $T^{-1}$  est illustré à la figure IV-26 et les paramètres thermodynamiques ont été calculés et résumés dans le tableau V.6.

**Tableau V.6** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'OG.

Adsorbant	Equation	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol K)
		298K	303K	313K		
Charbon <b>JB-K</b>	Y= -9054,52x+33,92 $R^2=0,99$	8,62	10,38	12,91	75,28	0,28
Charbon <b>JB-N</b>	Y=-3033,21x+12,183 $R^2=0,99$	4,97	5,45	6,49	25,21	0,10

La valeur négative de  $\Delta G^\circ$  indique que l'adsorption du colorant est spontanée à toutes les températures. En général, la variation de l'énergie libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ mol<sup>-1</sup>, mais la chimisorption est comprise entre -80 et - 400 kJ mol<sup>-1</sup>[V.34]. Par conséquent,  $\Delta G^\circ$  suggère que l'adsorption par JB-K et JB-N est de nature d'adsorption physique.

Le changement d'enthalpie  $\Delta H^\circ$  d'adsorption du colorant sur les deux charbons actifs **JB-K** et **JB-N** sont de 75.28 et 25.21 kJ/mol, respectivement. Ces valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  indiquent que le système d'adsorption de l'Orange G est de nature endothermique pour les charbons étudiés [V.35]. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  entre 20 et 80 kJ/mol suggèrent que l'adsorption de l'OG peut fonctionner principalement par adsorption physique pour les deux charbons actifs **JB-K** et **JB-N**.

La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  est due à l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide- liquide lors de l'adsorption des molécules de colorants l'OG sur les sites actifs de la surface adsorbant et indique également une bonne affinité de l'OG avec l'adsorbant.

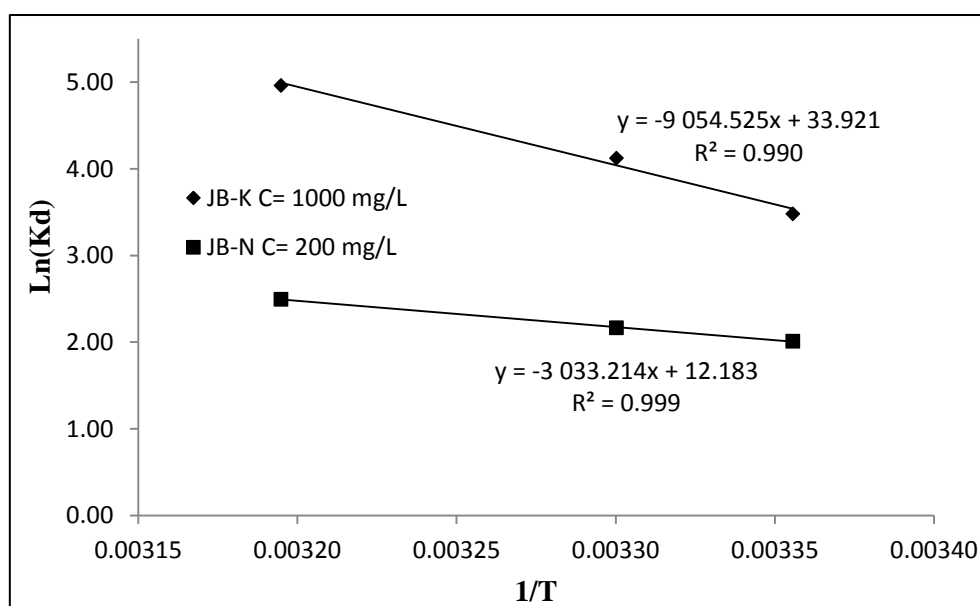


Figure V. 26 Evolution de Ln (Kd) en fonction de 1/T pour l'adsorption de l'OG

#### V.4.Conclusion

Le coût élevé du charbon actif a conduit à développer la recherche dans la production de charbon actif à partir de précurseurs renouvelables et moins chers comme les noyaux de jujube. Dans ce chapitre, deux charbons actifs ont été préparés à partir de noyaux de jujube utilisé avec succès comme adsorbant pour l'élimination du colorant de l'Orange G.

La préparation des charbons actifs **JB-K** et **JB-N** est effectuée par l'activation chimique des noyaux de jujube avec divers agents tels que l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de sodium respectivement. La surface BET obtenue étaient respectivement de  $961 \text{ m}^2 / \text{g}$  et  $517 \text{ m}^2 / \text{g}$  pour **JB-K** et **JB-N**. Les micropores représentent approximativement 90 % du volume total des pores pour **JB-K** et 58 % pour **JB-N**.

Les paramètres expérimentaux de l'adsorption tels que le temps, la dose d'adsorbant et le pH ont été étudiés pour évaluer la capacité d'adsorption de charbons actifs. Le temps d'équilibre est de 180 et 120 min pour les charbons **JB-K** et **JB-N**, respectivement. L'influence de pH a été très importante pour le potentiel d'adsorption ; plus le pH diminue, plus la capacité d'adsorption augmentait. Le pH et la dose optimale obtenus sont 2 et 8 g/L pour les deux charbons.

Les modèles isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour la description de l'équilibre d'adsorption de l'Orange G sur les charbons actifs **JB-K** et **JB-N**. L'isotherme d'adsorption a été mieux décrite par le modèle de Langmuir avec des coefficients de coefficient de détermination avoisinant l'unité et avec des capacités d'adsorption de

l'Orange G de 166,67 mg/g et 55,56 mg/g pour les charbons actifs **JB-K** et **JB-N**, respectivement.

La cinétique de l'adsorption a suivi le modèle du pseudo-deuxième ordre. Les résultats du modèle de diffusion intraparticulaire suggèrent que la diffusion intraparticulaire n'était pas la seule étape de contrôle de la vitesse. Les paramètres thermodynamiques calculés tel que  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  ont montré que l'adsorption était spontanée et endothermique dans les conditions examinées pour les deux charbons.

Alors nous pouvons conclure que la texture du charbon actif **JB-K** est constituée principalement de micropores, il contribue mieux par rapport au **JB-N** à la mise en œuvre du développement durable

## Références

- [V.1] MN Mohd Iqbaldin, I Khudzir, MI Mohd Azlan, AG Zaidi, B Surani & Z Zubri. Properties of Coconut Shell activated carbon .Journal of Tropical Forest Science 25 (2013) 497–503
- [V.2] F. K. Bangash<sup>1</sup> and S. Alam ; The Wood Adsorption Of Acid Blue 1 On Activated Carbon Produced From Of Ailanthus Altissima , Brazilian Journal of Chemical Engineering , 26 (2009) 275 - 285.
- [V.3] Z. L. Yaneva<sup>1</sup>, I. L. Bekirska<sup>1</sup>, n. V. Georgieva<sup>1</sup>, b. K. Derventlieva<sup>1</sup> & i. D. Andev. Activated carbon from fruit stones as ibuprofen Carrier - encapsulation and in vitro release study . Bulgarian journal of veterinary medicine, 20 (2017) 8–12.
- [V.4] T.OtowaY.NojimaT.Miyazaki; Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. Carbon; 35 (1997) 1315-1319.
- [V.5] Binod Kumar Pandey, Saima Habib Khan, Amit Chattree; Preparation and Characterization of Activated Carbon Derived From Rice Husk by NaOH Activation, International Journal of Mathematics and Physical Sciences Research , 3( 2016) 158-164.
- [V.6] Abechi SE, Gimba CE, Uzairu A, Kagbu JA, Oholi OJ. Equilibrium adsorption studies of methylene blue onto palm kernel shell-based activated carbon. Int Refereed J Eng Sci, 2, (2013) 38-45.
- [V.7] S.M. Yakout , G. Sharaf El-Deen, Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stonesArabian Journal of Chemistry, 9 (2016) S1155–S1162.
- [V.8] C. Sangwichien, G.L. Aranovich, M.D. Donohue. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 206 (2002) 313–320.
- [V.9] M.Mohammadi, A.J. Hassani,A.R.Mohamed,and G.D. Najafpour; Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution Using Palm Shell-Based Activated Carbon: Adsorption and Kinetic Studies. J. Chem. Eng. Data, 55 (2010) 5777–5785.
- [V.10] C.Xu, N.Hedin ,Ultramicroporous CO<sub>2</sub> adsorbents with tunable mesopores based on polyimines synthesized under off-stoichiometric conditions, Microporous and Mesoporous Materials 222 (2016) 80-86;
- [V.11] Jagiello, J., Thommes, M., Comparison of DFT characterization methods based on N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> adsorption applied to carbons with various pore size distributions. Carbon. 42 (2004) 1227–1232.
- [V.12] Hanen Guedidi, Laurence Reinert , Yasushi Soneda , Nizar Bellakhal , Laurent Duclaux Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths. Arabian Journal of Chemistry ;10 (2017) S3584-S3594.

- [V.13] Long-Yue Meng and Soo-Jin Park, Investigation of Narrow Pore Size Distribution on Carbon Dioxide Capture of Nanoporous Carbons; Bulletin of the Korean Chemical Society.,33(2012) 3749-3754.
- [V.14] P.Chuenklang, S.Thungtong and T.Vitidsant, Effect of activation by alkaline solution on properties of activated carbon from Rubber Wood, Journal of Metals, Materials and Minerals.,12 (2002) 29-38.
- [V.15] 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.
- [V.16] 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.
- [V.17] KAVEH Arzani, BEHDAD Ghaderi Ashtiani, AMIRHOSSEIN Haji Aboutorab Kashi. Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of the Removal of Orange-G Dye.Using Carbon Mesoporous Material. Journal of Inorganic Materials.27 (2012) 660-660.
- [V.18] I. Ould Brahim, M. Belmedani, A. Belgacema, H. Hadounb, Z. Sadaouib. Discoloration of Azo Dye Solutions by Adsorption on Activated Carbon Prepared from the Cryogenic Grinding of Used Tires; Chemical Engineering Transactions; 38 (2014) 121-126.
- [V.19] A.SafaÖzcanAdnanÖzcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite; Journal of Colloid and Interface Science; 276 (2004) 39-46
- [V.20] Indra D.MallVimal C.SrivastavaNitin K.Agarwal. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses; Dyes and Pigments 69 (2006) 210-223.
- [V.21] 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.
- [V.22] Mutasim H. Elhussien , Yusuf M Isa . Langmuir, Freundlich Adsorption Isotherms and Kinetics for the Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution using Activated Carbon Derived from Pods of Acacia nilotica var astringens (Sunt tree) by Chemical Activation with ZnCl<sub>2</sub>; Chemical and Process Engineering Research, 38 (2015) 25-34.
- [V.23] 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.
- [V.24] Martin R.J. and Iwugo K.O. Selection criteria for commercial activated carbons in wastewater treatment. *Publ. Hlth Engr*, 982 (1979) 73-82.
- [V.25] S. Dawood, T. K. Sen. Removal of anionicdye congo red from aqueus solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic , kinetics,mechanism and process design. Water Research 46 (2012) 1933-1946.

- [V.26] K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes Pigm.* 65(2005) 51-59.
- [V.27] Nwabanne t. Joseph, okpe emmanuel chinonye, igbokwe k. Philomena, asadu c. Christian, onu chijioke elijah. Isotherm and kinetic modeling of adsorption of dyestuffs onto kola nut (*cola acuminata*) shell activated carbon, *journal of chemical technology and metallurgy*, 51( 2016) 188-201.
- [V.28] Bulut, Y. and Aydın, H. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells *Desalination* 194 (2006) 259-267.
- [V.29] Fadela Nemchi, Benaouda Bestani, Nouredine Benderdouchel, Mostefa Belhakem and Louis Charles de Minorval .Adsorption of Supranol Yellow 4GL from Aqueous Solution onto Activated .Carbons Prepared from Seawater Algae Adsorption Science & Technology . 30 . (2012) 81-95.
- [V.30] KAVEH Arzani, BEHDAD Ghaderi Ashtiani, AMIRHOSSEIN Haji Aboutorab Kashi;Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of the Removal of Orange-G Dye Using Carbon Mesoporous Material . *Journal of Inorganic Materials*; 27 (2012) 660-666 .
- [V.31] A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 100-110.
- [V.32] McCarty, L.B. Activated charcoal for pesticide deactivation University of Florida Cooperative Extension Service (<http://edis.ifas.ufl.edu/Body WG065>). (2002).
- [V.33] Rubin E., Rodriguez P., Herrero R., de Vicente E.S., Adsorption of Methylene Blue on Chemically Modified Algal Biomass: Equilibrium, Dynamic, and Surface Data; *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 5707-5714.
- [V.34] S. Sawasdee and P. Watcharabundit .Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic of Dye Adsorption by Low – Cost Adsorbents . *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 6 (2015) 444- 449.
- [V.35] Mohamed LAABD, Abdelhadi EL JAUHARI, Hafsa CHAFAI, Nouh AARAB, Mohammed BAZZAOU, Abdallah ALBOURINE .Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline ; *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2015) 1049-1059

## **Chapitre VI**

### **Préparation de JB-AC plus efficace pour l'adsorption des colorants de l'OG, RhB et OII**

#### **VI.1. Introduction**

Les études portant sur la préparation de charbons actifs à partir de noyaux de Jujube [VI.1, VI.2] montrent une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux suivant les différents traitements effectués, ce qui nous permettra de miser sur une meilleure efficacité d'adsorption.

Dans le but d'améliorer les caractéristiques de charbon actif préparé par l'hydroxyde de potassium qui a été obtenu dans le chapitre précédent, nous avons étudié les paramètres d'activation tels que la température de carbonisation, le rapport d'imprégnation, la température et le temps d'activation [VI.3, VI.4]. Le charbon actif préparé à partir de noyaux de Jujube, a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination de trois colorants l'Orange G, Rhodamine B et Orange II

#### **VI.2. Effet des paramètres de préparation de charbon actif (JB-AC)**

Les paramètres d'activation des précurseurs jouent un rôle très important dans la préparation des charbons actifs

##### **VI.2.1. Carbonisation**

La carbonisation a été effectuée dans un intervalle de température entre 300- 600 °C pendant 30 à 60 minutes dans un four à moufle. Le tableau VI.1 présente l'analyse approximative par pourcentage en masse comme le rendement (Y%) l'humidité (M%), les matières volatiles (MV%), les taux de cendre (C%) et de carbone fixe (CF%).

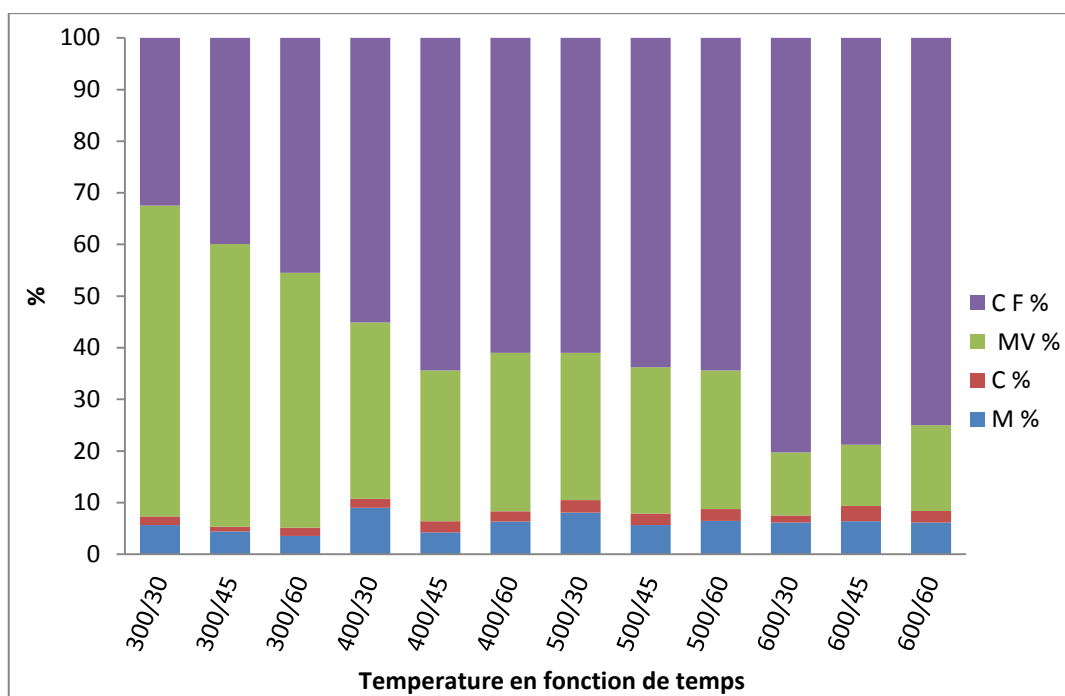
**Tableau VI.1** Analyse approximative de carbonisat à différent températures et temps

Temperature (°C)	Time(min)	Y%	M (%)	C (%)	MV (%)	CF (%)
300	30	60,131	5,655	1,663	60,185	32,495
	45	54,193	4,51	0,892	54,743	39,926
	60	49,176	3,532	1,641	49,33	45,492
400	30	29,718	8,986	1,751	34,150	55,111
	45	28,443	4,198	2,184	32,219	61,398
	60	27,256	6,323	1,965	30,735	60,976
500	30	27,393	8,087	2,431	28,507	60,974
	45	23,562	5,656	2,216	28,370	63,757
	60	23,034	6,487	2,286	25,832	65,394
600	30	21,739	6,141	1,37	12,201	80,285
	45	23,171	6,421	2,928	11,889	78,761
	60	20,91	6,143	2,23	16,64	74,986

D'après les résultats de tableau **VI.1**, le rendement et les matières volatiles de carbonisat de noyaux jujube ont diminué avec l'augmentation la température de carbonisation, cette diminution est due à la déshydratation et à la dégradation thermique de la cellulose. Une forte baisse de rendement (60,13 à 27,25) s'est produite lorsque la température a été augmentée de 300 à 400 °C . Pour des températures plus élevées, une légère diminution de rendement a été observée en accord avec d'autres travaux **[VI.5]**.

Le taux de carbone fixe exprime la quantité réelle de carbone pure restant après décomposition complète. Il augmente avec la température de carbonisation et le temps de chauffage (voir la figue **VI.1**). La teneur en cendres est une mesure de la matière non volatile et de la composante incombustible du charbon **[VI.6]**.

Le carbonisat de noyaux jujube préparés à 500 °C pendant 60 minutes contient 25,83 % de matières volatiles et 65,39% de carbone fixe ouvrant la voie pour la prochaine étape d'activation car le pourcentage de matières volatiles est dans la gamme de 20-25% **[VI.7]**.



**Figure VI.1** Analyse approximative de carbonisat à différentes températures et temps

### VI.2.2. Effet du rapport d'imprégnation KOH

Le rapport d'imprégnation est un paramètre clé pour la préparation du charbon actif par activation chimique. Les échantillons de charbon actif ont été préparés par l'hydroxyde de potassium comme agent d'activation chimique dans les proportions pondérales carbonisat-KOH suivantes: 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3.

Les résultats des valeurs de l'indice d'iode et de l'indice bleu de méthylène sont résumés dans le tableau **VI.2** et représentés graphiquement sur la figure **VI.2**

**Tableau VI.2** Valeurs des indices d'iode et de bleu de méthylène du charbon actif en fonction du rapport carbonisat-KOH

Charbon actif	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3
Indice d'iode (mg/g)	853,22	941,44	1038,66	1358,05	1188,24
Indice de bleu de méthylène (mg/g)	211,36	227,95	242,73	299,02	299,35

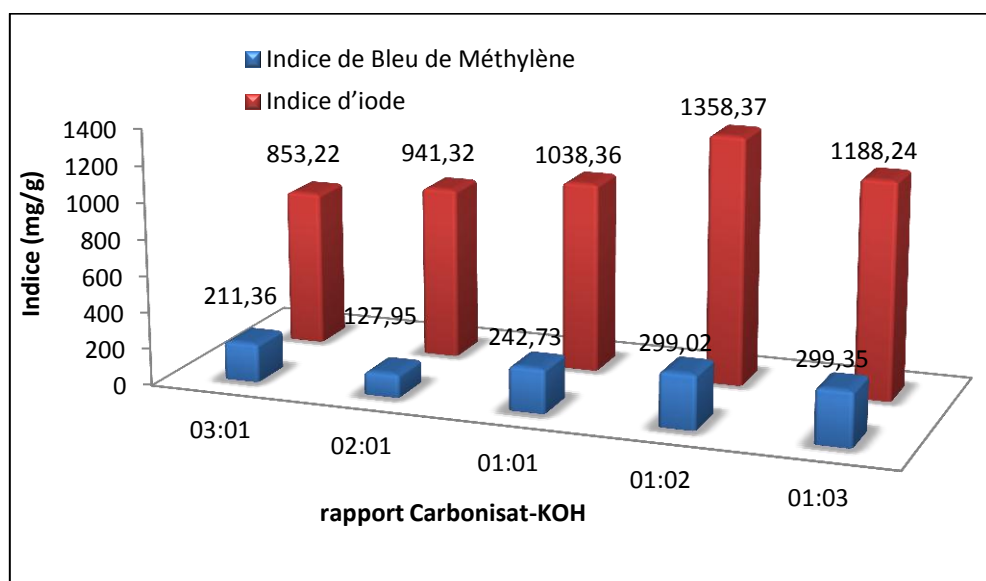
Comme il est indiqué dans le tableau **VI.2**, l'indice d'iode a augmenté régulièrement avec l'augmentation du rapport carbonisat-KOH dans une plage de rapport de 3:1 à 1:1. Lorsque le rapport carbonisat-KOH atteint 1:2, les sites du charbon actif réagissent complètement et

l'indice d'iode atteint sa valeur maximale de 1358 mg/g, ce qui indique une augmentation de la formation des pores avec le rapport d'imprégnation.

A un rapport d'imprégnation 1:3, la valeur de l'indice d'iode a diminué, donc il y a une diminution de la microporosité, pouvait être expliqué par la désagrégation de la constitution biologique du précurseur utilisé une forte concentration de base, favorise la destruction des pores au lieu de leur création.

Nous remarquons une élévation de l'indice de bleu de méthylène au fur et à mesure de l'augmentation de rapport carbonisat-KOH jusqu'à atteindre le rapport le plus élevé (1:3) un indice bleu de méthylène de 299,35 mg/g.

Un bon charbon actif contient une microporosité intéressante se référant à une valeur d'indice d'iode  $> 900$  mg/g. Le rapport carbonisat-KOH de 1:2 correspond à une valeur d'indice d'iode de 1358 mg/g et une valeur d'indice de bleu de méthylène de 299,02 mg/g, suggérant un taux d'imprégnation adéquat pour l'activation.



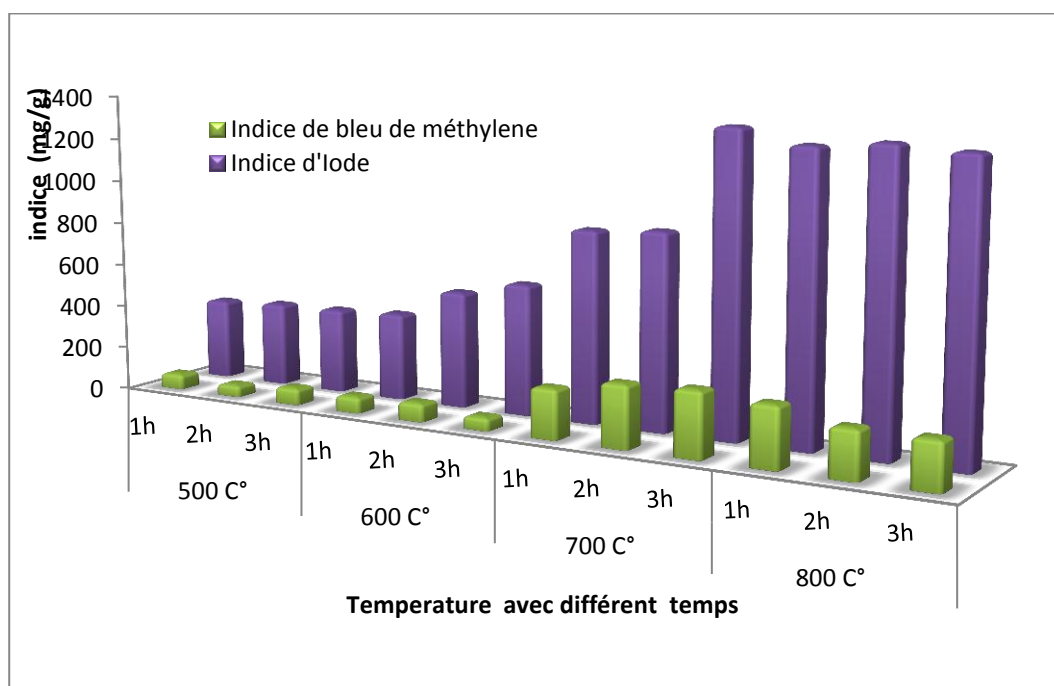
**Figure VI.2** Valeurs des indices d'iode et de bleu de méthylène du charbon actif en fonction du rapport carbonisat-KOH

### VI.2.3. Effet de la température et du temps d'activation

L'effet de la température de carbonisation sur la préparation de charbons actifs avec différents précurseurs a été étudié par plusieurs auteurs [VI.8- VI.10]. Dans cette étude, la température d'activation a été variée de 500 à 800 °C pendant différents temps de carbonisation (1, 2 et 3 h).

Le tableau VI.3 montre que le burn-off (%), l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène ont augmenté progressivement avec la température d'activation jusqu'à 700 °C. A une température de 800 °C, l'indice d'iode et de bleu de méthylène ont diminué pour tous les temps étudiés, cette diminution peut être attribuée à un processus d'activation en profondeur qui consiste à brûler les parois entre les pores voisins, et ne contribuerait pas à la création de micropores [VI.11], par contre le burn-off a augmenté rapidement à une valeur maximale de 84,48 %.

La température d'activation est un paramètre clé dans la préparation du charbon actif qui a un effet significatif sur le burn-off et les caractéristiques poreuses. Les valeurs maximales de l'indice d'iode et de bleu de méthylène de 1358 mg/g et 299 mg/g ont été obtenues pour le rapport d'imprégnation 1:2 (carbonisat:KOH) et la température d'activation de 700°C pour un temps de carbonisation de 3 heures.



**Figure VI. 3** Valeurs des indices d'iode et de bleu de méthylène du charbon actif en fonction de la température et du temps d'activation

**Tableau VI.3** Valeurs des indices d'iode et de bleu de méthylène et de Burn-off de charbon actif en fonction de la température et de temps d'activation

Temperature	Temps de l'activation	Indice d'iode (mg/g)	Indice de bleu de méthylène (mg/g)	Burn-off
500	1	375,43	71,82	43,63
	2	389,46	55,45	45,04
	3	392,27	78,64	46,48
600	1	403,58	76,36	49,28
	2	535,25	85,91	50,00
	3	600,89	61,36	50,88
700	1	872,26	228,75	52,64
	2	891,63	285,89	55,52
	3	1358,05	299,02	58,64
800	1	1296,01	276,73	75,52
	2	1322,76	219,77	82,00
	3	1302,59	217,5	84,48

### VI.3. Caractérisation des adsorbants

Les propriétés texturales et morphologiques du charbon actif **JB-AC** ont été analysées par les isothermes d'adsorption/désorption de  $N_2/CO_2$  et microscopie MEB. Diverses caractérisations telles que la distribution de la taille de pore, spectroscopie infrarouge et pHpcz ont été effectuées pour évaluer leurs performances. Tous les résultats de caractérisations correspondant au charbon actif **JB-AC** sont comparés avec le charbon actif commercial Merck (**MK-AC**) et les noyaux de jujube à l'état brut (**JB-R**).

#### VI.3.1. Caractérisation de la texture poreuse

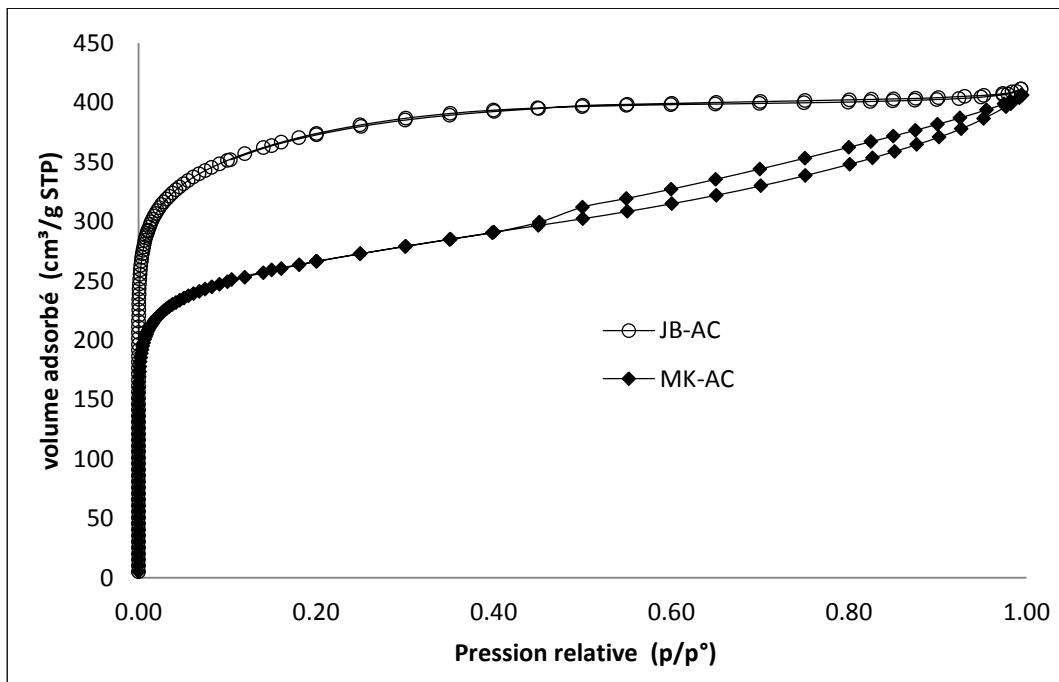
Les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  et de  $CO_2$  pour le **JB-AC** et le **MK-AC** sont représentées sur la figure **VI.4**. L'isotherme d'adsorption de  $N_2$  pour **JB-AC** correspond aux isothermes de type I selon la classification UICPA [**VI.12**, **VI.13**]. Elle est caractérisée

par un long plateau avec absence de boucle d'hystérésis indiquant l'absence de mésoporosité. Les isothermes de type I se caractérisent par une élévation rapide de l'adsorption et avec une concentration croissante d'adsorbat, on obtient une couverture monocouche complète. Ce type se produit avec de faibles interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat pour les solides à microstructure fine.

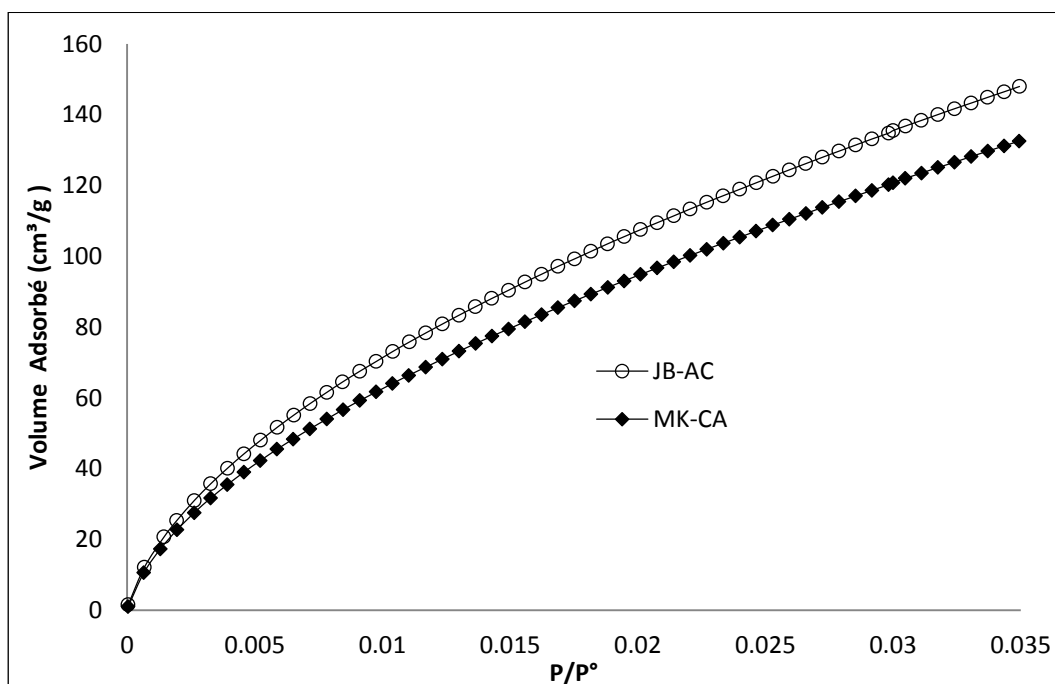
L'isotherme d'adsorption de  $N_2$  pour le **JB-AC** montre clairement que l'adsorption devient saturée après des régions de très basse pression relative ( $P/P_0 > 0,2$ ) indiquant que le **JB-AC** est un matériau microporeux conformément à l'indice d'iode élevé obtenu (1358 mg/g). L'isotherme de type I est typique des solides microporeux et des isothermes de chimisorption. Les investigations ont permis l'obtention d'une grande surface BET pour le charbon actif **JB-AC**.

L'isotherme d'adsorption de  $N_2$  pour le charbon commercial **MK-AC** est de type IV [VI.14]. Elle présente une augmentation du volume de l'azote adsorbé pour des pressions relativement faibles avec une boucle d'hystérésis claire, caractéristique typique des matériaux mésoporeux. La boucle d'hystérésis étroite est généralement associée à la présence de mésoporosité à des pressions relatives élevées de  $N_2$  ( $0,4 < P/P_0 < 1$ ).

La figure VI.5 montre que le charbon actif **JB-AC** a présenté une meilleure performance pour l'adsorption du  $CO_2$  que le charbon commercial **MK-AC** avec  $V_{ultramicro}$  de 0,394 et 0,314  $cm^3/g$ , respectivement.



**Figure VI.4** isothermes d'adsorption/désorption de  $N_2$ / 77 K sur les charbons actifs JB-AC et MK-AC



**Figure VI.5** isothermes d'adsorption /désorption de CO<sub>2</sub>/ 273 K sur les charbons actifs JB-AC et MK-AC

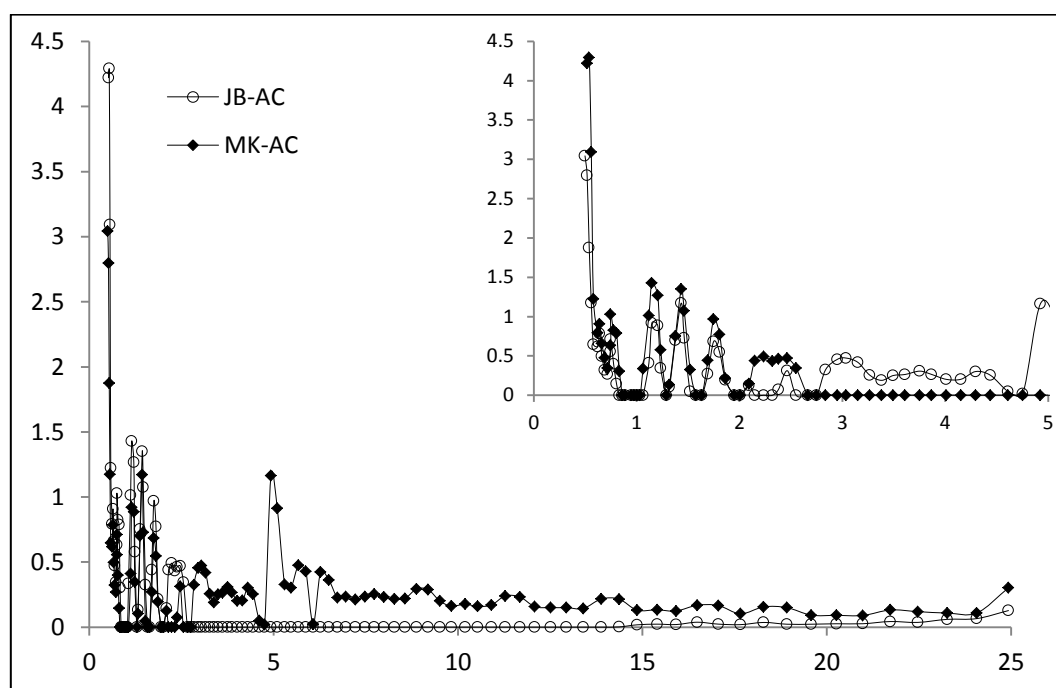
Le tableau **VI.4** récapitule les valeurs de la surface spécifique, du volume total des pores, du volume total des micropores (ultra-micro et super-micropores) et du volume de mésopore des charbons actifs étudiés.

La surface BET et le volume total des pores obtenus pour le **JB-AC** sont de 1400 m<sup>2</sup>/g et 0,607 cm<sup>3</sup>/g tandis que les valeurs correspondantes pour le **MK-AC** sont de 1017 m<sup>2</sup>/g et 0,626 cm<sup>3</sup>/g, respectivement. Les micropores représentent environ 91 % du volume total des pores pour le charbon actif **JB-AC** et 41 % pour le **MK-AC**. Le charbon actif **JB-AC** contient principalement des micropores avec une faible valeur de volume de mésopore ( $V_{\text{meso}} = 0,051 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) ainsi qu'un indice élevé de bleu de méthylène (299 mg/g) parce que les molécules de bleu de méthylène sont adsorbées dans les micropores, avec une taille de pores minimale de 1,33 nm comme mentionné dans l'étude de Graham [**VI.15**].

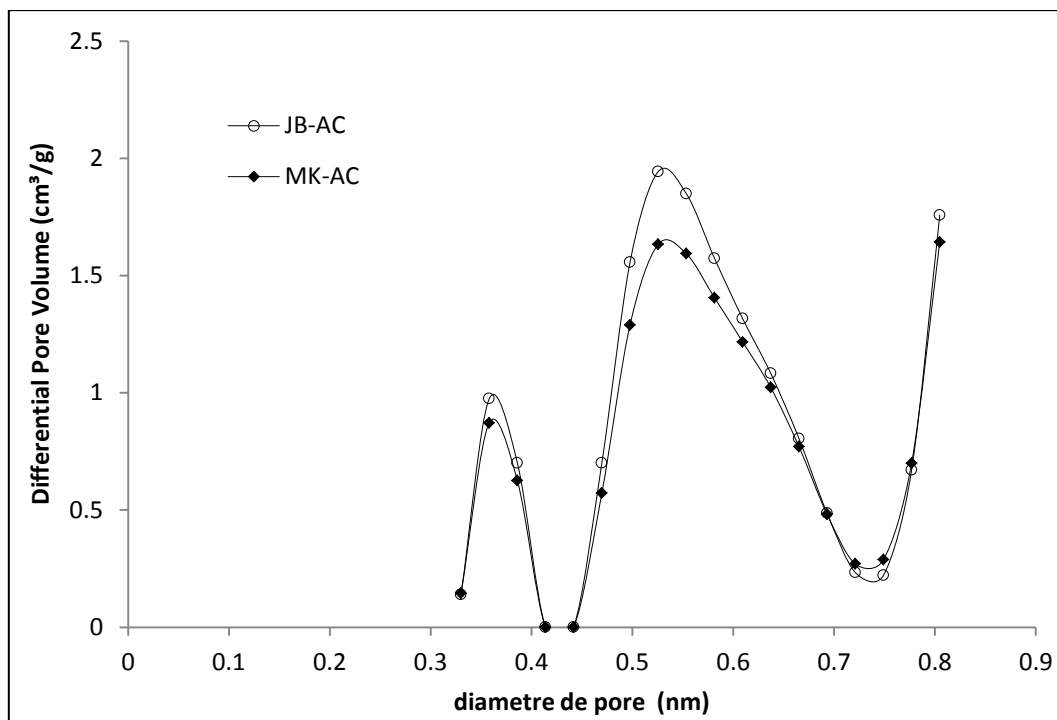
**Tableau VI.4** Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants étudiés.

Propriétés	adsorbant		
	JB-AC	MK-AC	JB-R
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	1400	1017	-
$V_{\text{poreux total}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,607	0,626	-
$V_{\text{més0}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,051	0,242	-
$V_{\text{micro total}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,556	0,383	-
$V_{\text{supermicro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,165	0,105	-
$V_{\text{ultramicro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,394	0,314	-
Taux de cendres (%)	1,69	8,2	1,3

Les distributions de taille des pores de **JB-AC** et **MK-AC** sont illustrées sur les figures **VI.6** et **VI.7** pour l'adsorption de N<sub>2</sub> à 77 K et le CO<sub>2</sub> à 273 K. La distribution de la taille des pores de **JB-AC** présente principalement de pores de diamètre < 3 nm.



**Figure VI.6** Distribution de la taille des pores pour le JB-AC et le MK-AC selon la méthode NLDFT, adsorption de N<sub>2</sub> à 77 K



**Figure VI.7** Distribution de la taille des pores pour le JB-AC et le MK-AC selon la méthode NLDFT, adsorption de CO<sub>2</sub> à 273 K

La capacité d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène est déterminée pour estimer la mésoporosité d'un adsorbant solide étant donné que la molécule de BM occupe une surface de 119 Å<sup>2</sup>. Le rapport  $S_{BM}/S_{BET}$  indique la proportion de la surface disponible pour la molécule du bleu de Méthylène.

Les proportions de 0,80 et 0,78 sont très semblables pour le charbon actif **JB-AC** et le charbon commercial **MK-AC**, respectivement. D'après les résultats obtenus, le charbon commercial **MK-AC** contient une porosité hétérogène où l'existence d'une structure mixte microporeuse et mésoporeuse, confirmant le pourcentage de mésopores d'environ 59 % du volume total des pores.

Le charbon actif **JB-AC** est un matériau microporeux avec une faible valeur de volume de mésopores ( $V_{meso} = 0,051 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) environ 09 % du volume total des pores. Le rapport  $S_{BM}/S_{BET}$  de 0,80 est élevé, car les molécules BM sont principalement adsorbées dans les micropores avec une taille de pores minimale de 1,33 nm [VI.15]. La présence des groupements fonctionnels peut avoir une influence sur la fixation de l'adsorbat en fournissant des sites supplémentaires pour l'adsorption (ce qui peut expliquer la capacité d'adsorption obtenue).

**Tableau VI.5** Surfaces BET et celles accessibles au BM des charbons actifs étudiés

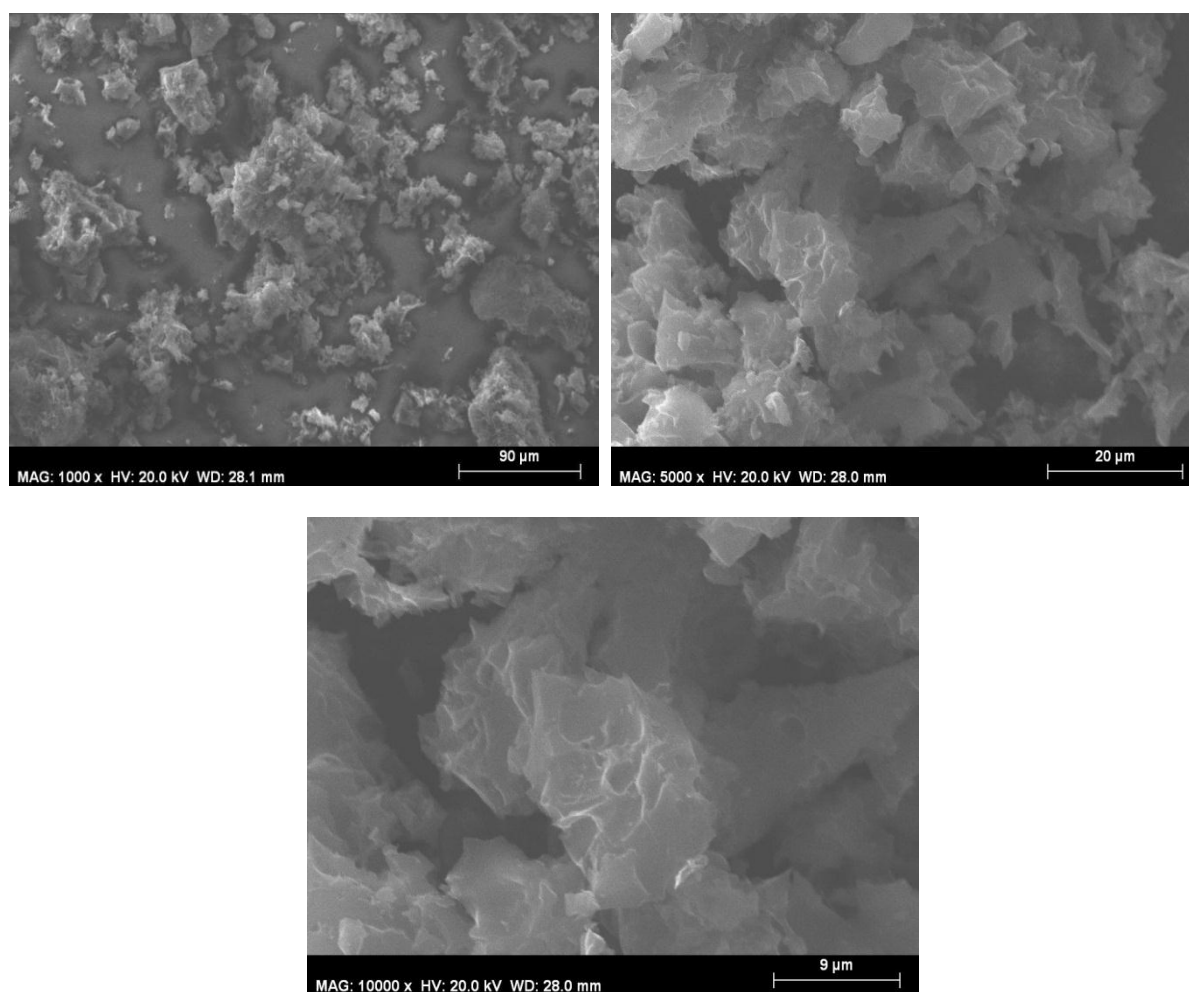
Adsorbant	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{BM}(m^2/g)$	$S_{BM}/S_{BET}$
JB-AC	1400	1120	0,80
MK-AC	1017	800	0,78
JB-R	-	51	-

### VI.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

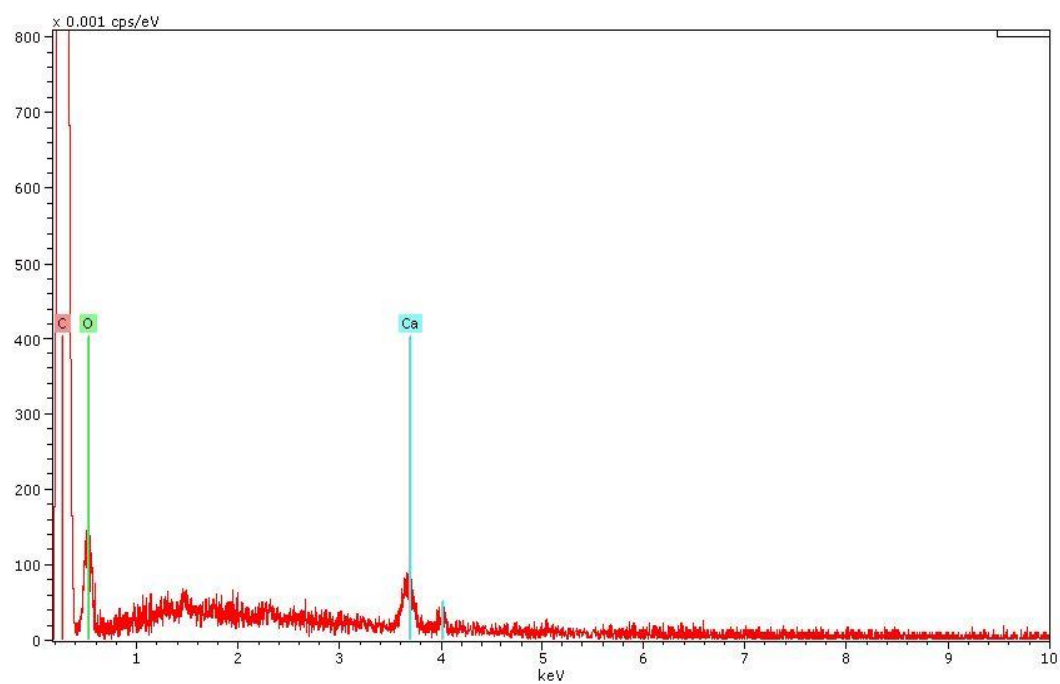
Les résultats de l'analyse MEB de JB-AC et MK-AC sont représentées sur les figures VI.8 et VI.10. On remarque que la surface rugueuse est très poreuse mais pas uniforme. Les cavités dans le charbon actif JB-AC sont le résultat de l'évaporation de KOH (agent d'activation chimique) pendant le processus d'activation [VI.16].

Un processus d'activation adéquat conduit à un développement maximum des pores et élimine les atomes de carbone des zones les plus réactifs créant ainsi davantage des pores. L'élimination d'atomes de carbone au cours du processus d'activation n'est pas uniforme en raison des différents degrés de cristallinité des atomes de carbone dans la première étape d'activation. Cette situation conduit à une hétérogénéité de surface impliquant une modification de la texture des pores.

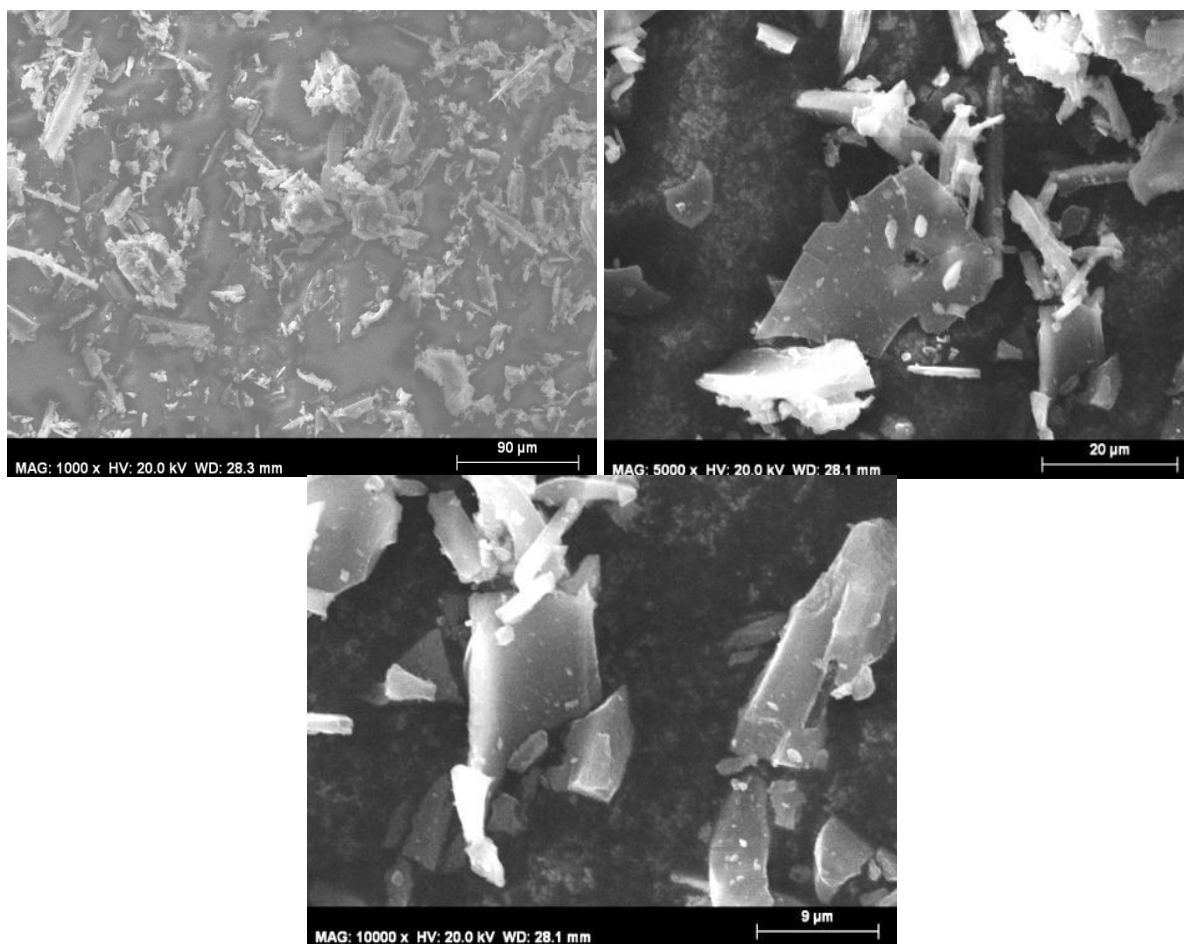
Dans le spectre EDS (figure VI.9), La composition élémentaire du **JB-AC** montre la présence de carbone, d'oxygène et de calcium en différentes quantités. Le **MK-AC**, on remarque outre la présence du carbone, l'oxygène et différentes compositions minérales Na, Si et S.



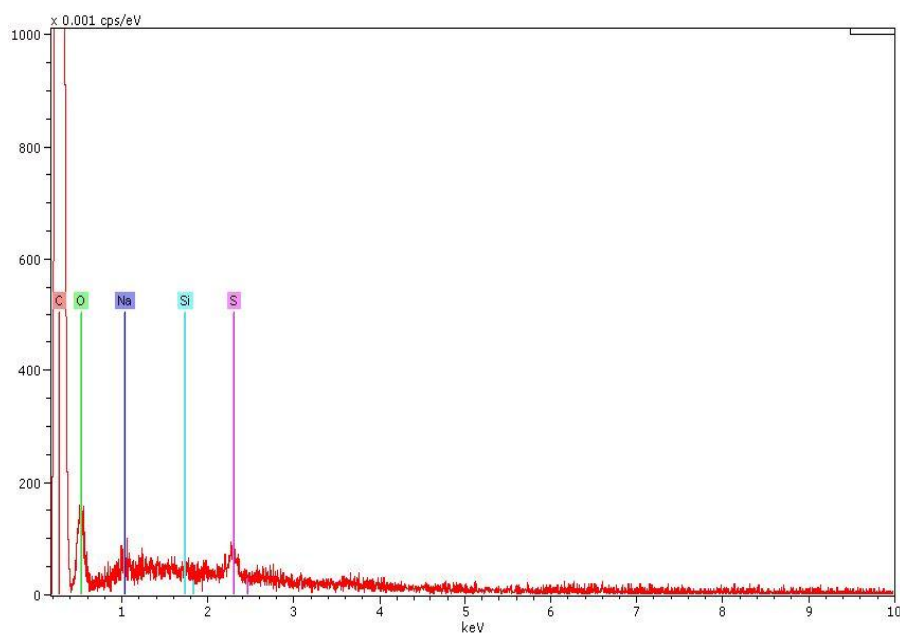
**Figure VI.8** Image MEB de charbon actif préparé JB-AC



**Figure VI.9** Spectre EDS du charbon actif JB-AC



**Figure VI.10** Image MEB de charbon actif commercial MK-AC



**Figure VI.11** Spectre EDS du charbon actif MK-AC

### VI.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)

La figure VI.12 présente les spectres IRFT obtenus pour les noyaux de jujube à l'état brut **JB-R** (précurseur) et à l'état de charbon actif préparé (**JB-AC**). Les groupes fonctionnels les plus importants pour tous les adsorbants sont résumés dans le tableau VI.6.

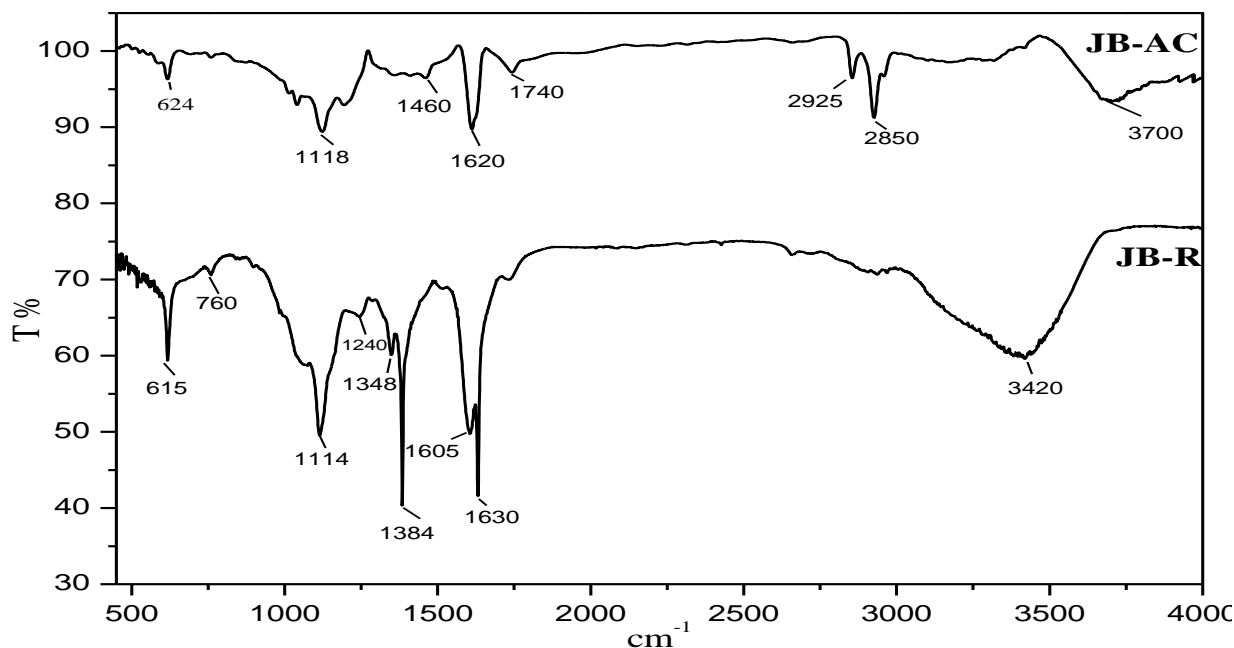


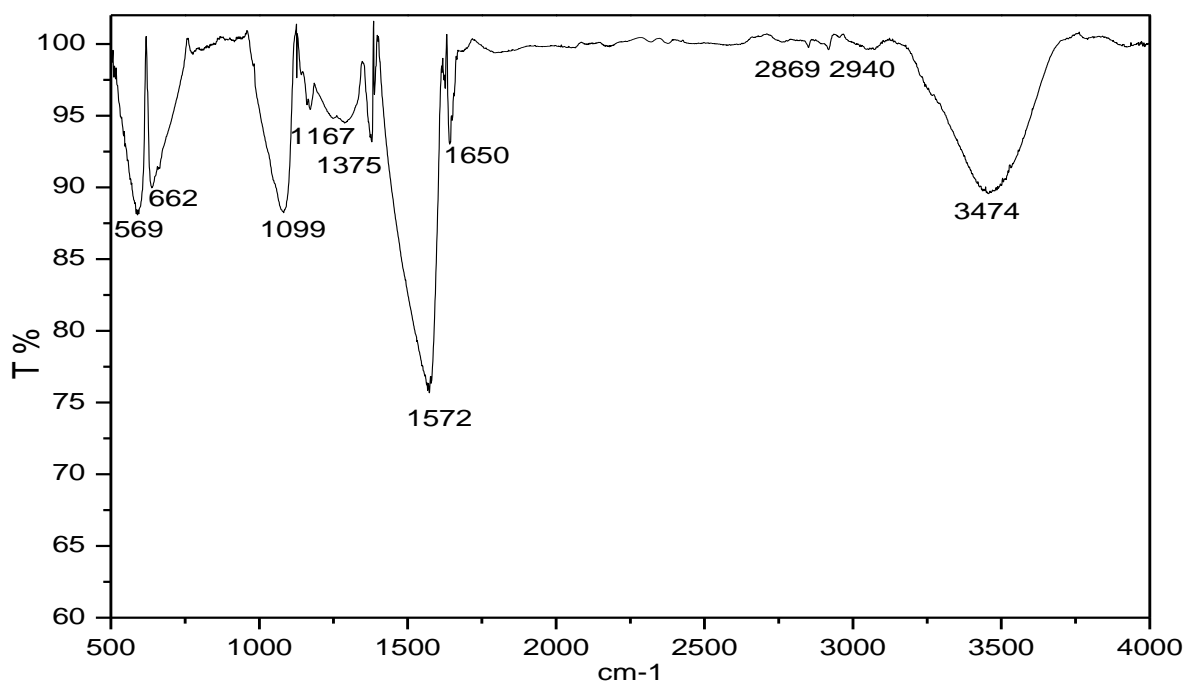
Figure VI.12 Spectre infrarouge des matériaux de **JB-AC** et **JB-R**.

Les données IRTF de **JB-R** indiquent la présence de bandes à  $3420\text{ cm}^{-1}$  et dans les plages:  $1630\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$ ,  $1384\text{-}1348\text{ cm}^{-1}$ ,  $1240\text{-}1114\text{ cm}^{-1}$  et  $760\text{-}615\text{ cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées à la vibration d'alcools du groupe hydrogène (-OH), de groupes carbonyle (C=O) pour les cétones et d'acide carboxylique, d'ions carboxylate (COO-), de liaisons C-O dans les alcools ou esters et des liaisons aromatiques ou C-H, respectivement.

Le spectre de **JB-AC** montre une nouvelle bande observée à  $2925\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  qui peut tenir compte des vibrations d'élongation C-H des groupes  $\text{CH}_2$  [VI.17]. Une large bande à  $3700\text{ cm}^{-1}$  peut être assignée aux vibrations d'élongation -OH. Les pics de  $1740\text{-}1620$ ,  $1460$  et  $1118\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux vibrations d'élongation C=O, COO- et C-O, respectivement.

Pour le charbon actif **MK-AC**, une assignation des bandes IR selon la figure **VI.13** est comme suit :

- $3474\text{ cm}^{-1}$ : une bande peut être attribuée aux vibrations d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols
- $2940$  et  $2869\text{ cm}^{-1}$ : vibrations d'élongation C-H des groupes  $\text{CH}_2$
- $1650\text{ cm}^{-1}$ : groupements amide de NH et  $-\text{NH}_3^+$ , C=N- cycles conjugués, et soufrés
- $1572\text{ cm}^{-1}$ : groupements amide de N—O
- $1375\text{ cm}^{-1}$ : vibration d'élongation C- $\text{NO}_2$
- $1167\text{ cm}^{-1}$ : vibration d'élongation asymétrique de C-Cl, Groupements esters C-O-C
- $1099\text{ cm}^{-1}$ : vibration d'élongation C-O(-C-OH) de groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques, Groupements soufrés S=O
- $662$  et  $569\text{ cm}^{-1}$ : groupements alcènes, Cycle aromatique monosubstituée, Cycles benzéniques 1, 2-disubstitution



**Figure VI.13** Spectre infrarouge du charbon actif MK-AC.

**Tableau VI.6** Bandes de spectre IRTF pour les JB-AC, MK-AC et JB-R.

Adsorbant	Bande (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
<b>JB-AC</b>	3700 2925-2850 1740-1620 1460 1118	vibration d'élongation de l'hydrogène d'O-H vibration d'élongation C-H de CH <sub>2</sub> C=O élongation de groupement carboxyle ou groupes ester vibration d'élongation de carboxylates COO <sup>-</sup> vibration d'élongation de C-O, groupements de toute classe
<b>MK-AC</b>	3474 2925-2850 1650 1572 1375 1167 1099 760-615	vibration d'élongation de groupes O-H vibrations d'élongation des C-H aliphatiques dans CH <sub>2</sub> vibrations d'élongation des group -C=CN et -N=C-H vibration d'élongation C-N vibration d'élongation C-NO <sub>2</sub> vibration d'élongation asymétrique de C-Cl, C-O-C vibration d'élongation C-O (-C-OH) de groupements alcooliques groupements alcènes, Cycle aromatique monosubstituée
<b>JB-R</b>	3420 1630-1605 1384-1348 1240-1114 760-615	vibration élongation de l'hydrogène d'O-H groupe carbonyle (C=O) de cétones et acide carboxylique vibration d'élongation de carboxylate ion (COO <sup>-</sup> ) vibration d'élongation de C-O, groupements de toute classe C-H bondes ou aromatique

#### VI.3.4. Méthode de Boehm

Les titrages de Boehm quantifient les groupes de surface acides oxygénés sur les charbons actifs [18]. Le tableau VI.7 regroupe la concentration des groupements fonctionnels exprimée en (meq/g), correspondant aux deux charbons actifs.

**Tableau VI.7** Identification des groupements fonctionnels des charbons actifs étudiés

Groupement Adsorbant	Acides carboxyliques	Lactones	Phénols	Groupes oxygénés totaux (meq.g <sup>-1</sup> )
<b>JB-AC</b>	0,16	0,65	0,19	1
<b>MK-AC</b>	0,17	0,32	1,34	1,83

Les groupes oxygénés totaux pour le charbon actif **MK-AC** sont beaucoup plus élevés que ceux de charbon actif **JB-AC**, ce qui indique la différence de chimie de surface entre le charbon actif **MK-AC** et **JB-AC** résultant de la préparation différente des matériaux carbonés.

### VI.3.5. pH de Point de Charge Zero ( $pH_{PCZ}$ )

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 [VI.19, VI.20]. Le  $pH_{PCZ}$  du **JB-AC** et **MK-AC** sont de 7 et 6.5 (Figure VI. 14). Le  $pH_{PCZ}$  de noyaux de Jujube à l'état brut (**JB-R**) est légèrement inférieur au  $pH_{PCZ}$  des deux charbons, soit un pH de 5.2.

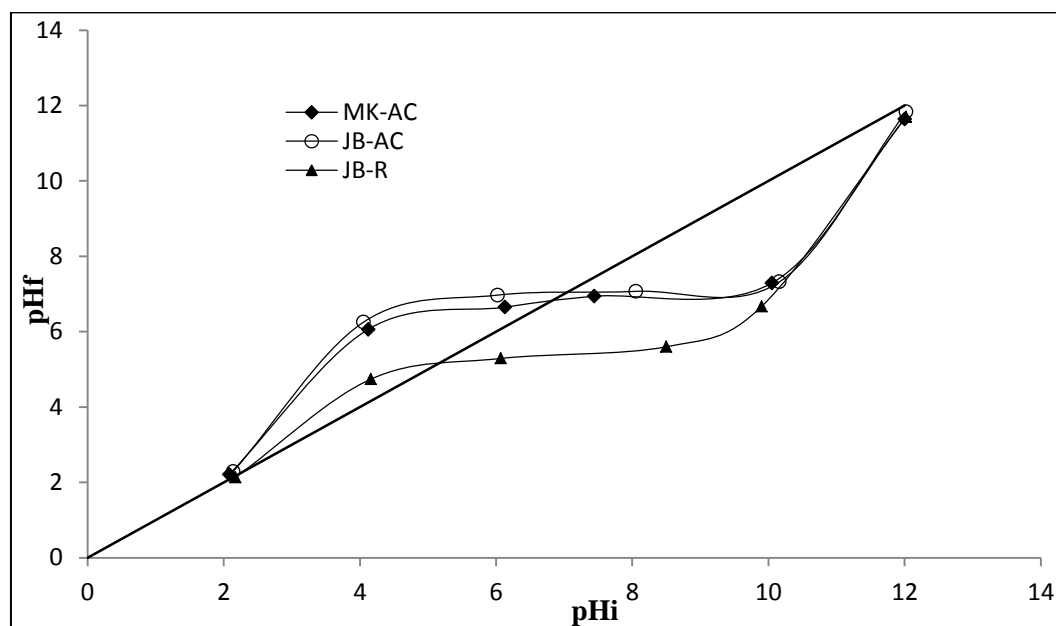


Figure VI. 14 Détermination des points de charge zéro pour les adsorbants étudiés

## VI.4. Application d'adsorption

L'élimination de l'Orange G (OG), la Rhodamine B (RhB) et l'Orange II (OII) a été étudié en vue de connaître la capacité d'adsorption par le charbon préparé (**JB-AC**) et commercial (**MK-AC**).

### VI.4.1. Paramètres d'adsorption

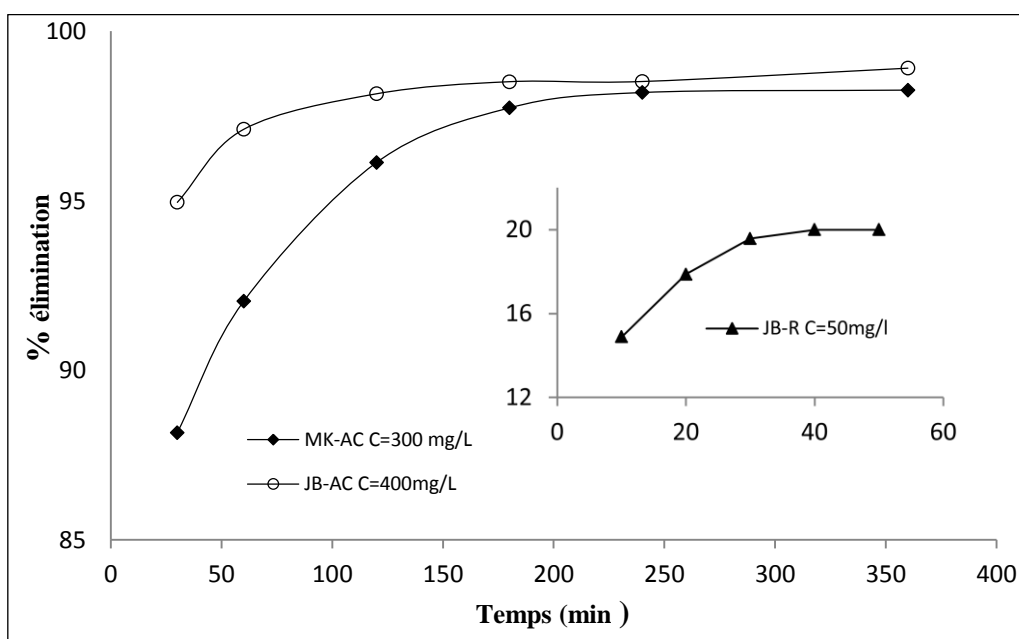
#### VI.4.1.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption

Les figures IV.15, IV.16 et IV.17 montrent les résultats obtenus pour l'adsorption des colorants d'OG, RhB et OII en fonction du temps de contact par chaque adsorbant **JB-AC**, **MK-AC** et **JB-R**. Le pourcentage d'élimination des colorants augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante qui caractérise l'état d'équilibre entre le charbon actif

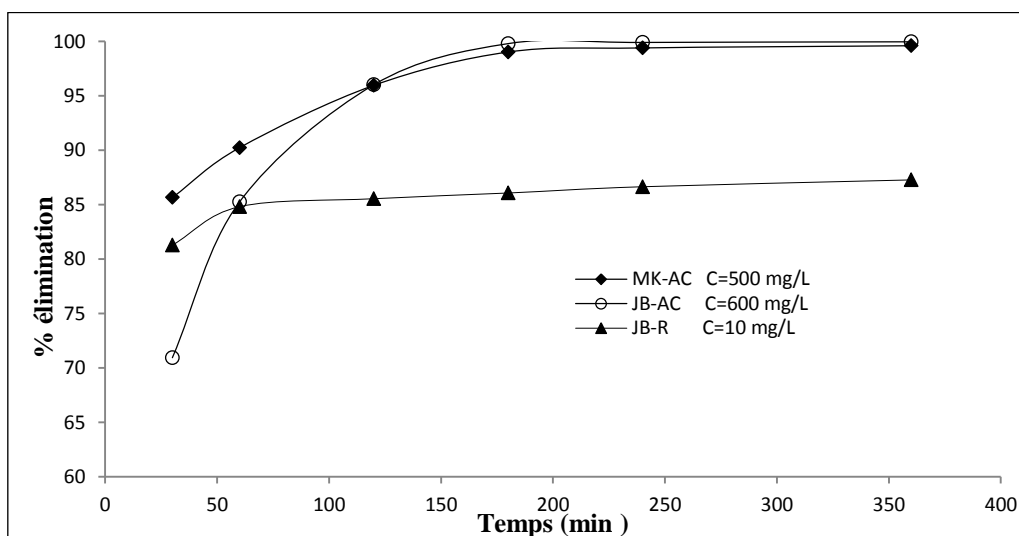
et la substance présente dans la solution aqueuse. Les résultats sont résumés dans le tableau VI.8.

**Tableau VI.8** Détermination des temps d'équilibre pour l'adsorption des colorants pour différents adsorbants étudiés (min)

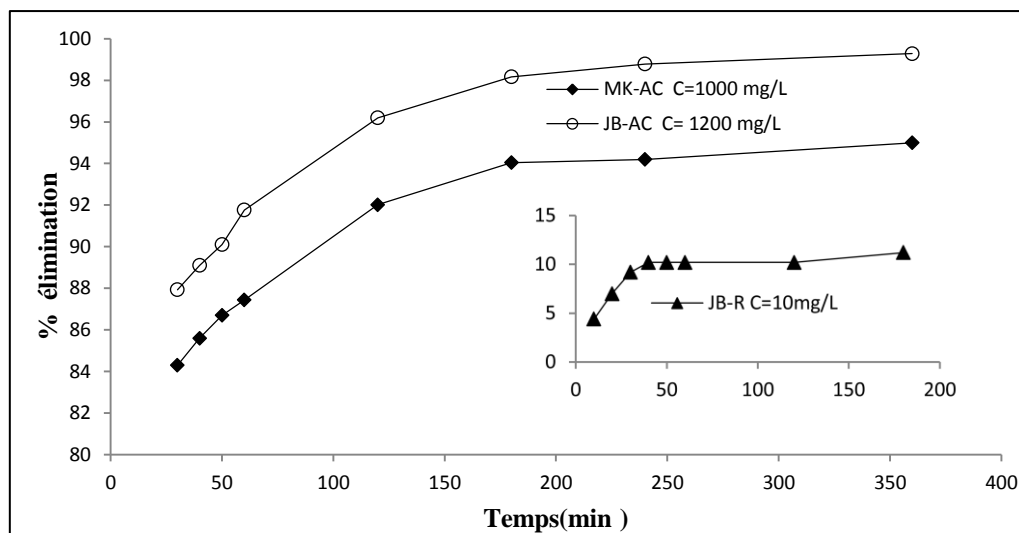
Charbons	JB-AC	MK-AC	JB-R
OG	120	180	30
RB	180	180	60
OII	180	180	40



**Figure VI.15** Taux d'élimination de l'OG en fonction du temps de contact



**Figure VI.16** Taux d'élimination du RhB en fonction du temps de contact



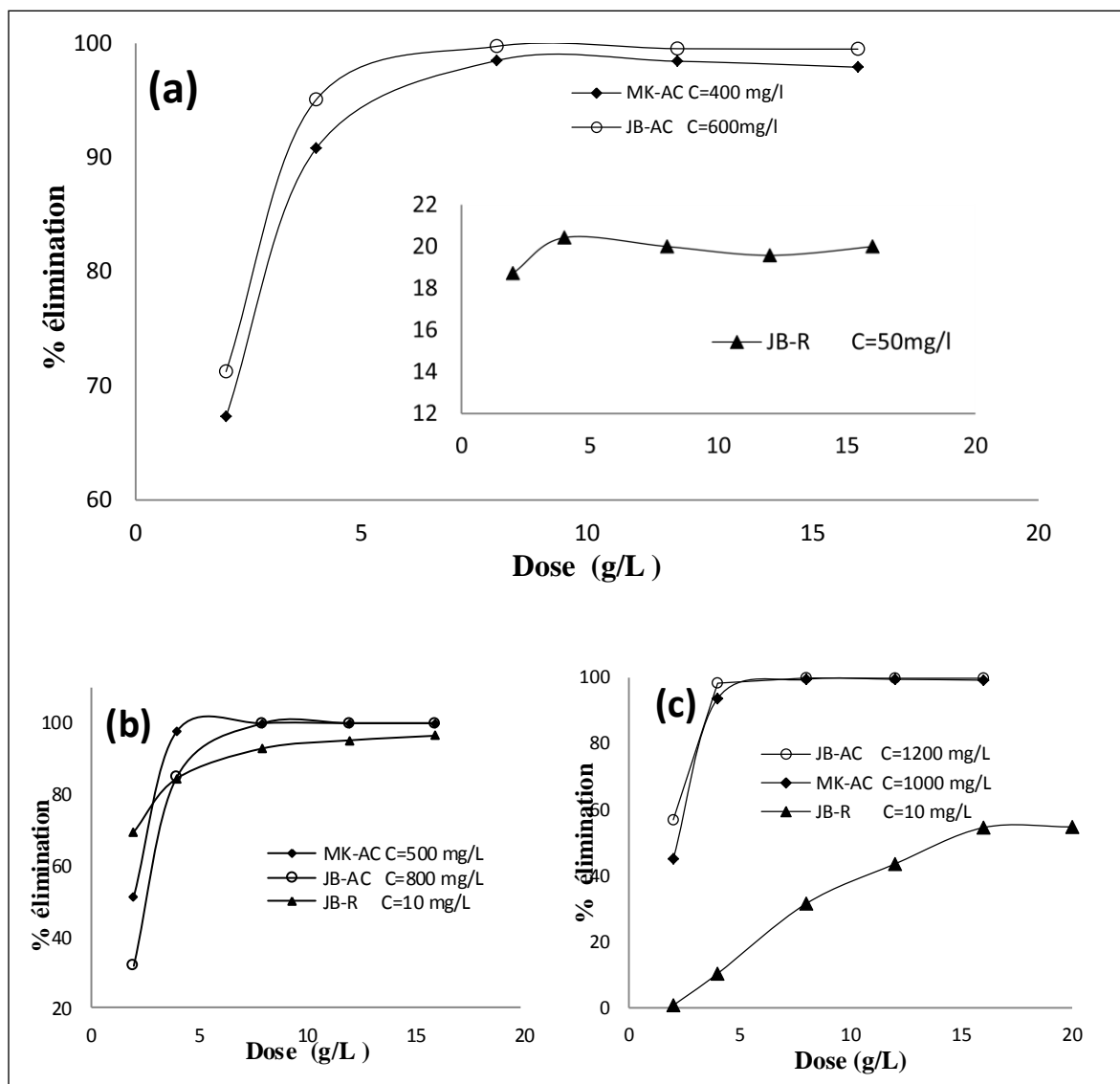
**Figure VI.17** Taux d'élimination de l'OII en fonction du temps de contact

Nous constatons d'après les figures (IV.15, IV.16, IV.17) que des temps de contact de 30, 40 et 60 min ont été suffisants pour l'élimination de l'OG, OII et du RhB avec JB-R. Tandis que dans le cas de **JB-AC** et **MK-AC**, le taux d'élimination augmente lorsque le temps de contact passe de 60 à 120 min, puis se stabilise par la suite. Le temps de contact pour l'élimination de l'OG et les deux colorants (OII et du RhB) est de 120 min et 180 min, respectivement. Ces observations montrent que l'adsorption rapide au début peut être due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface de l'adsorbant. Un palier de saturation apparaît avec le temps qui indique l'atteinte d'équilibre. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [VI.21].

#### VI.4.1.2. Effet de la dose d'adsorbant

L'effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination du colorant a été étudié en modifiant la quantité d'adsorbant (**JB-AC**, **MK-AC** ou **JB-R**) dans la plage de 2 à 20 g/L et en maintenant tous les autres paramètres constants.

Comme le montre la figure VI.18, l'adsorption maximale de l'OG, RhB et d'OII a été obtenue à une dose adsorbante de 8 g/L pour le **JB-AC** et le **MK-AC** avec un taux d'élimination de colorant élevé (> 99 %). La dose d'adsorbant correspondant à **JB-R** est de 4 g/L pour l'OG, 8 g/L pour RhB et 16 g/L pour OII. Ces résultats montrent que le pourcentage d'élimination des colorants étudiés a augmenté avec la dose d'adsorbant, ce qui peut être attribué à l'augmentation de la surface et à la disponibilité de plus de sites d'adsorption [VI.22].



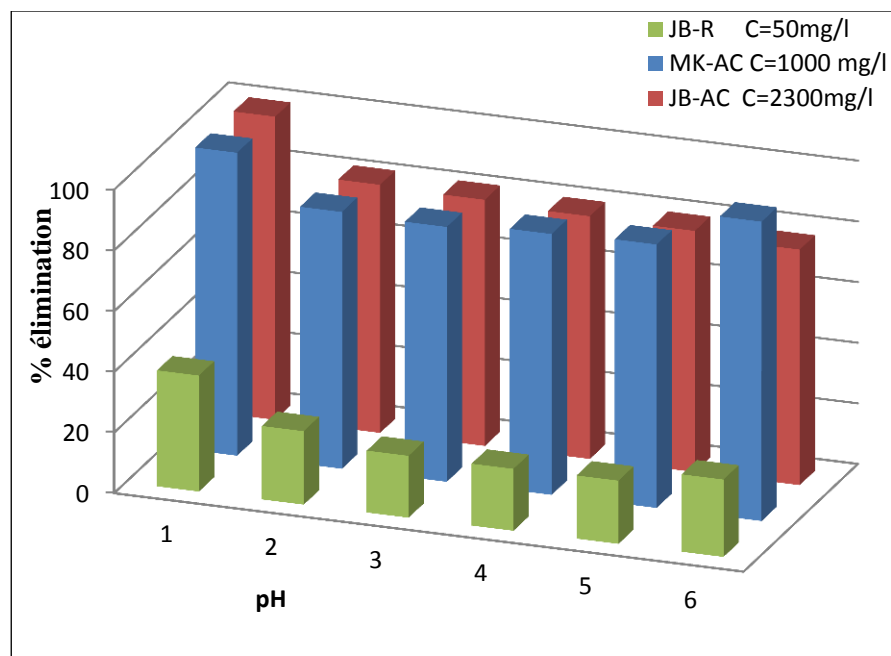
**Figure VI.18** Taux d'élimination du (a) OG, (b) RhB et (c) OII en fonction du dose d'adsorbant

#### VI.4.1.3. Effet du pH

La figure IV.19 présente le taux d'élimination de l'OG par les trois adsorbants en fonction du pH de la solution. Nous observons que la solution entraîne une meilleure fixation de l'OG à la valeur de  $\text{pH} = 2$ . Cela signifie qu'il existe une forte attraction électrostatique entre la surface positivement chargée de l'adsorbant et le colorant anionique.

A mesure que le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et le nombre de sites chargés positivement diminue. Un site de surface chargé négativement sur l'adsorbant ne favorise pas l'adsorption des anions colorants en raison de la répulsion électrostatique [VI.23, VI.24].

De plus, il y a une concurrence entre les ions  $\text{OH}^-$  (à pH élevé) et les ions colorés d'OG pour les sites d'adsorption positivement chargés. Un comportement similaire est également signalé pour l'adsorption de colorant sur différents adsorbants [VI.25].



**Figure VI.19** Taux d'élimination de l'OG en fonction du pH

L'adsorption maximale de la RhB se produit à  $\text{pH} = 2$  pour les deux charbons actifs (**JB-AC**, **MK-AC**) et  $\text{pH} = 4$  pour **JB-R**. Le taux d'élimination diminue pour des valeurs de pH plus élevées pour chaque adsorbant, comme le montre la figure VI.20. Les ions RhB sont capables d'entrer dans la structure des pores à pH inférieur à 4,5. Pour des valeurs de pH supérieures à 4,5, les zwitterions RhB peuvent s'agréger pour former une forme moléculaire plus grande (dimère) et devenir incapables d'entrer dans la structure des pores adsorbants. Dans l'eau, la plus grande agrégation de la forme zwitterionique est due à l'interaction électrostatique attractive entre les groupes carboxyle et le xanthane du monomère [VI.26].

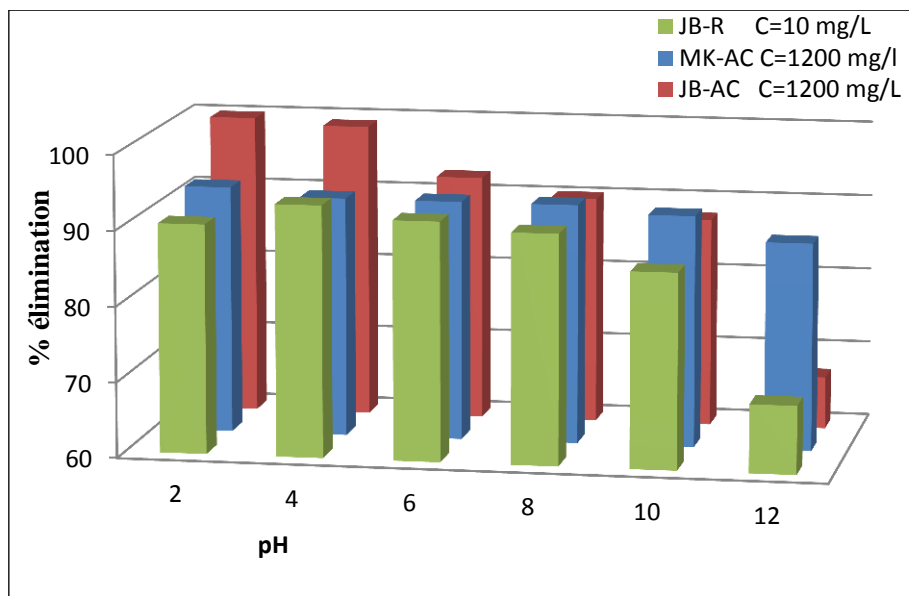


Figure VI.20 Taux d'élimination du RhB en fonction du pH

La figure VI.21 montre que le pourcentage d'élimination du colorant d'OII diminue de 99,93 % à 82,44 % et de 85,21 % à 75,28 % pour le **JB-AC** et le **MK-AC**, respectivement, pour la même concentration ( $C = 2800 \text{ mg/L}$ ). Le pourcentage maximal d'élimination du colorant pour l'OII est enregistré à  $\text{pH} = 2$  pour tous les adsorbants. Pour un pH inférieur à  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ , la charge à la surface adsorbante est positive, ce qui a un effet d'attirer la charge négative des colorants anioniques [VI.27, VI.28]. Les valeurs de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  pour les trois adsorbants **JB-R**, **MK-AC** et **JB-AC** sont respectivement de 5,2 ; 6,5 et 7. Ce résultat montre que **JB-AC** est un adsorbant potentiellement performant pour les colorants de ce type.

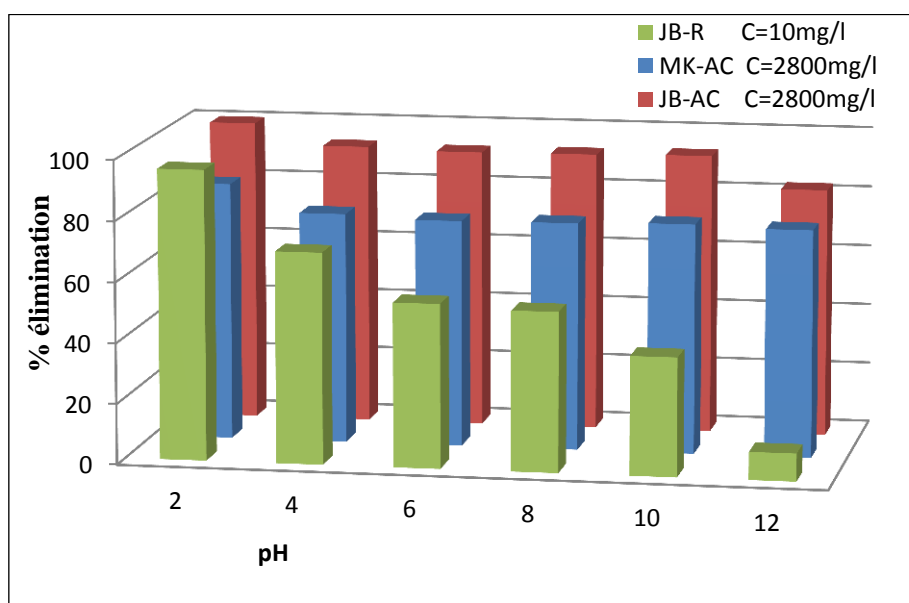
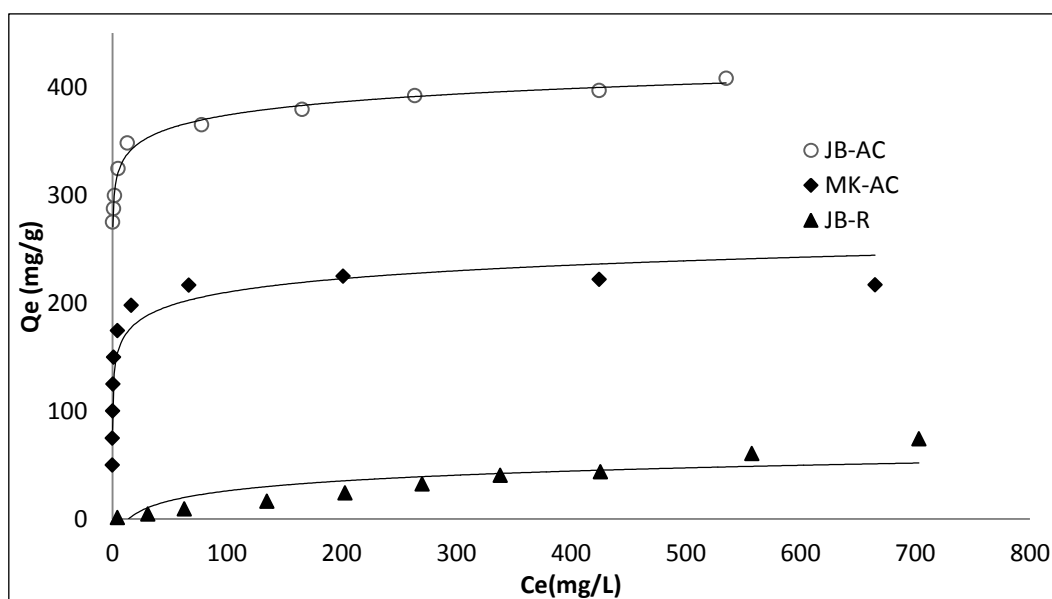


Figure VI.21 Taux d'élimination de l'OII en fonction du pH.

## VI.4.2. Isotherme d'adsorption

### VI.4.2.1. Isotherme d'adsorption de l'Orange G

La quantité adsorbée augmente avec l'accroissement de concentration de colorant et deviennent presque constante pour les concentrations d'équilibre supérieures à 400 mg/L (voir la figure VI.22). Les paramètres obtenus des modèles isothermes à partir de régression linéaire et non linéaire sont tabulés dans le tableau IV.9, et représentés graphiquement sur les figures (VI.23 et VI.24)



**Figure VI.22** Isothermes d'adsorption de l'Orange G sur les trois adsorbants.

**Tableau VI.9** Paramètres de modélisation d'isothermes d'adsorption de l'OG sur les trois adsorbants

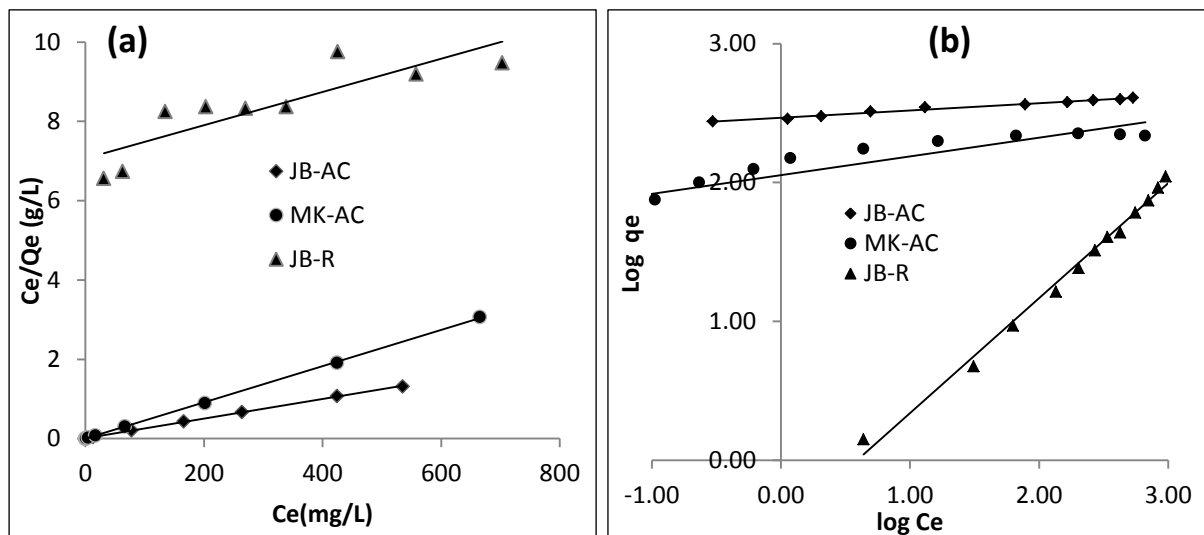
Adsorbant	Modèle mathématique	Langmuir			Freundlich		
		b (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_f$ (mg/g)	n	$R^2$
JB-AC	Linéaire	400	0,2941	0,99	292,415	19,23	0,98
	Non Linéaire	379,09	25,45	0,82	292,540	19,08	0,98
MK-AC	Linéaire	227,27	0,5238	0,99	112,71	8,13	0,80
	Non Linéaire	214,63	2,9905	0,94	112,8	8,14	0,82
JB-R	Linéaire	238,09	0,0008	0,74	0,32	1,5	0,99
	Non Linéaire	215,01	0,0006	0,98	0,368	1,25	0,99

L'analyse linéaire des modèles isothermes est une approche mathématique alternative pour prédire le comportement d'adsorption global et estimer facilement leurs paramètres. Entre-temps, la modélisation des données isothermes par analyse linéaire pourrait causer l'écart entre les prédictions et les données expérimentales.

Concernant la forme linéaire, l'adsorption de colorant l'OG obéit au modèle isotherme de Langmuir avec des coefficients de détermination ( $R^2$ )  $> 0,99$  pour tous les adsorbants étudiés, ce qui confirme l'applicabilité du modèle de Langmuir pour les adsorbants considérés, à l'exception de l'adsorption sur le **JB-R** avec  $R^2 = 0,74$  où les données d'adsorption peuvent être mieux décrites par l'équation de Freundlich avec  $R^2 > 0,99$ .

Le modèle non linéaire de Freundlich décrit bien l'adsorption de colorant l'OG sur **JB-AC** et **JB-R** car  $R^2 > 0,98$  avec des valeurs de  $K_f$  et  $n$  sont 292,54 et 19,08 pour **JB-AC**, 0,368 et 1,25 pour **JB-R** respectivement. La valeur de  $n$  est supérieure à 10 pour le charbon **JB-AC**. Cela signifie que l'affinité et l'hétérogénéité des sites adsorbants sont très élevées [VI.29- VI.31].

L'adaptation du modèle de Langmuir non linéaire pour **MK-AC** a révélé une capacité d'adsorption pour l'OG de 214,63 mg/g. La capacité d'adsorption de l'OG (soit par le charbon commercial **MK-AC** soit par les deux charbons actifs (**JB-K** et **JB-N**) préparés au chapitre V) est nettement inférieure à celle de 379,09 mg/g obtenue par le charbon actif **JB-AC**.



**Figure VI.23** Isothermes linéaires de (a) Langmuir et (b) Freundlich pour l'adsorption du OG sur JB-AC et MK-AC

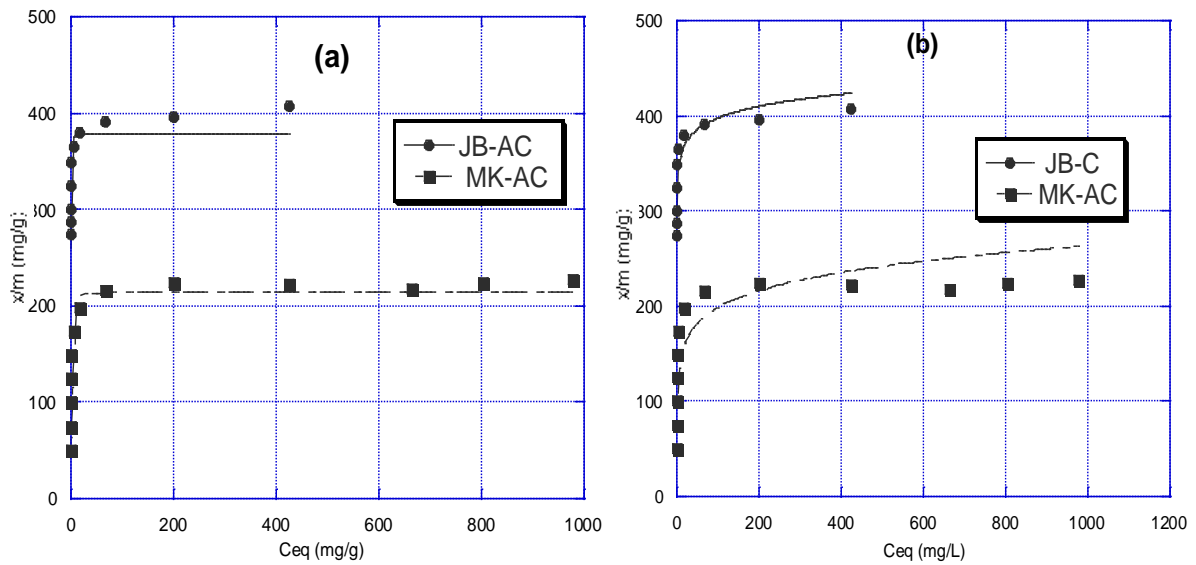


Figure VI.24 Isotherme non linéaire de (a) Langmuir et (b) Freundlich pour l'adsorption de l'OG sur JB-AC et MK-AC

#### VI.4.2.2. Isotherme d'adsorption de Rhodamine B

Les paramètres isothermes obtenus en utilisant régression linéaire et non linéaire des modèles isothermes de Freundlich et Langmuir sont tabulés dans le tableau IV.10, et représentés graphiquement sur la figures (VI.26)

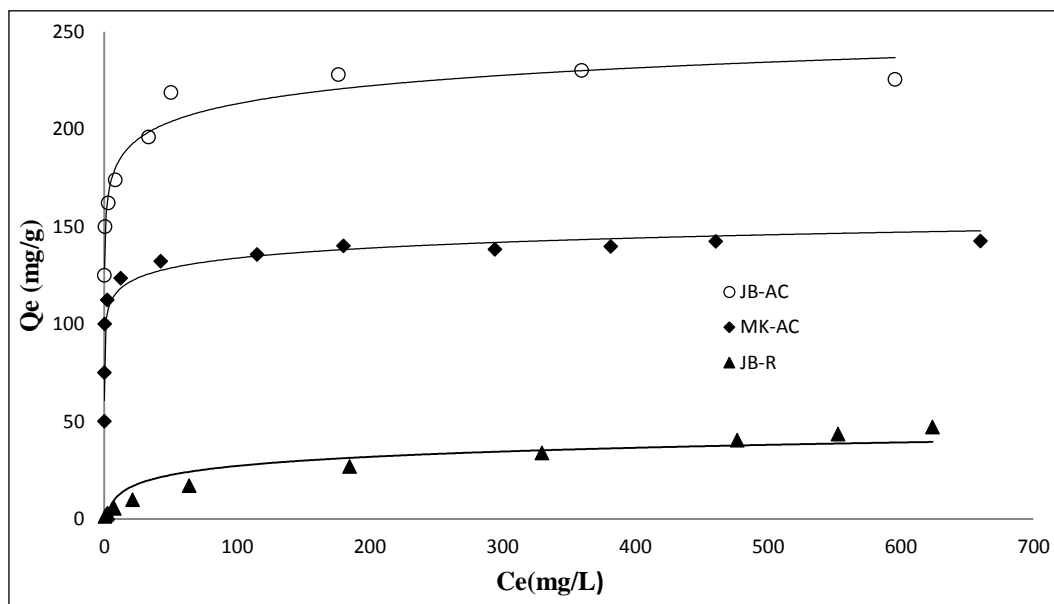
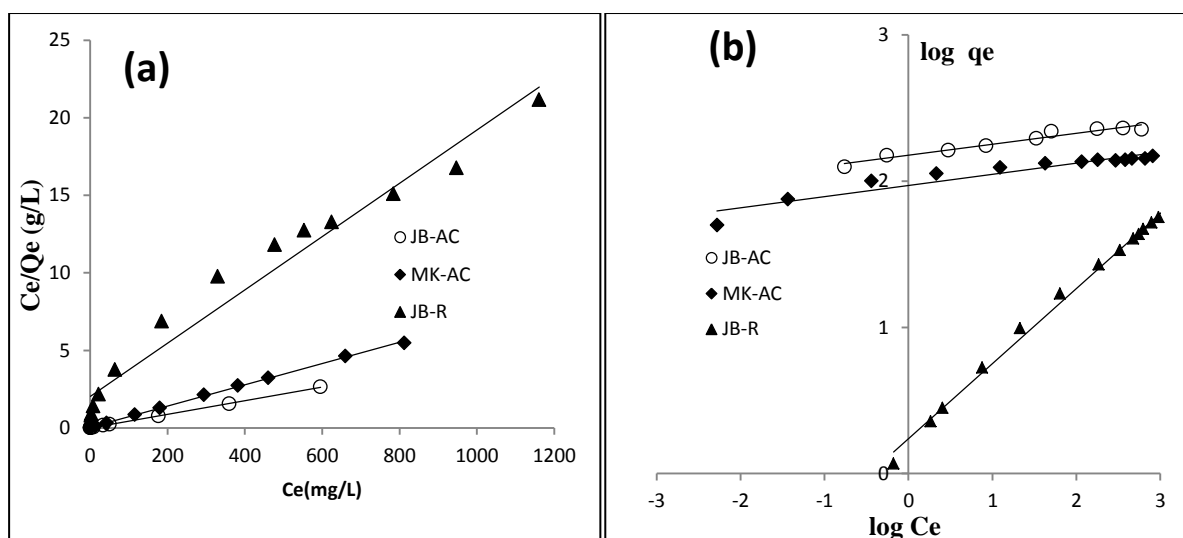


Figure VI.25 Isothermes d'adsorption du RhB sur les trois adsorbants

**Tableau VI.10** Paramètres de modélisation d'isothermes d'adsorption du RhB sur les trois adsorbants.

Adsorbant	Modèle mathématique	Langmuir			Freundlich		
		b (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_f$ (mg/g)	n	$R^2$
JB-AC	Linéaire	250	0,666	0,99	150,31	13,51	0,95
	Non Linéaire	207,54	6,36	0,92	152,74	13,32	0,86
MK-AC	Linéaire	14285	0,212	0,99	93,32	13,15	0,90
	Non Linéaire	133,09	47,29	0,96	93,38	13,13	0,92
JB-R	Linéaire	58,82	0,008	0,96	1,72	1,94	0,99
	Non Linéaire	68,36	0,0035	0,98	1,73	0,513	0,98

Les paramètres d'adsorption du RhB pour les modèles de Langmuir et Freundlich ont été calculés par régression linéaire et non linéaire des équations d'isotherme. Les paramètres et le coefficient de détermination ( $R^2$ ) sont récapitulés dans le tableau **IV.10** montrent que le modèle de Langmuir s'ajuste mieux aux données expérimentales par la forme linéaire et non linéaire. Tous les coefficients de détermination ( $R^2$ ) du modèle de Langmuir sont supérieurs à celles du modèle de Freundlich, indiquant que le modèle de Langmuir reproduit bien les données expérimentales des charbons **JB-AC** et **MK-AC**.

**Figure VI.26** Isothermes linéaires de (a) Langmuir et (b) Freundlich pour l'adsorption du RhB sur JB-AC et MK-AC

La plus grande capacité d'adsorption a été obtenue pour le charbon actif **JB-AC** avec une capacité d'adsorption 207,54 mg/g suivi du charbon actif **MK-AC** et le **JB-R** avec une capacité d'adsorption 133,09 mg/g et 68,36 mg/g, respectivement. Ceci veut dire que le charbon actif **JB-AC** présente un meilleur potentiel d'adsorption pour la RhB. Le modèle de Freundlich décrit bien l'adsorption de la RhB pour le **JB-R** avec des valeurs de  $K_F$  et  $n$  sont 1,73 et 0,51, respectivement.

#### VI.4.2.3. Isotherme d'adsorption de l'Orange II

La figure VI.27 montre que l'isotherme d'adsorption de l'OII présente une allure classique d'isotherme de type I pour les trois adsorbants. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation. Ce type d'isotherme est généralement caractéristique d'un charbon microporeux [VI.32]. Le tableau VI.11 résume les valeurs des paramètres calculés des isothermes linéarisées et non linéaires de Langumir et Freundlich.

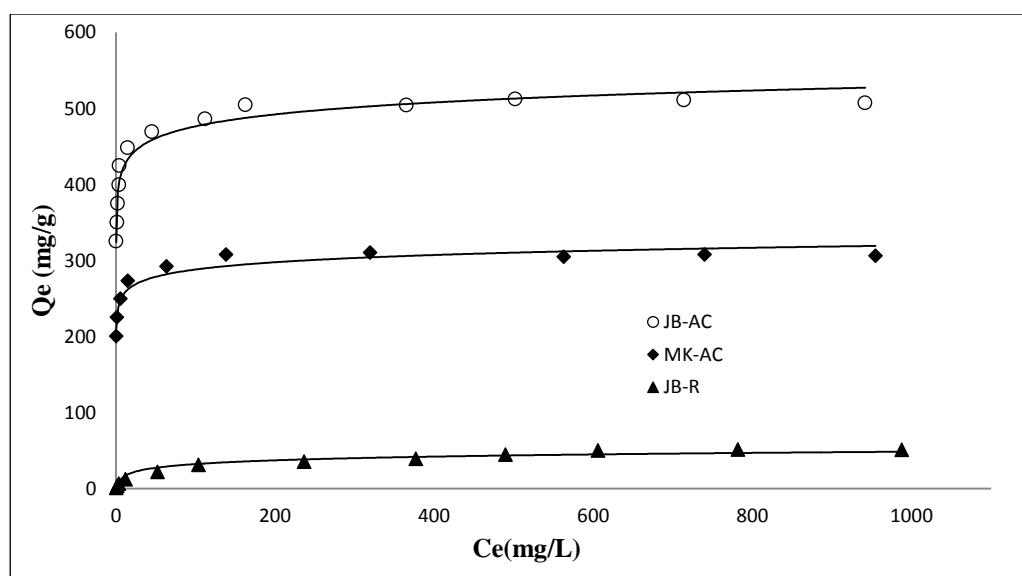


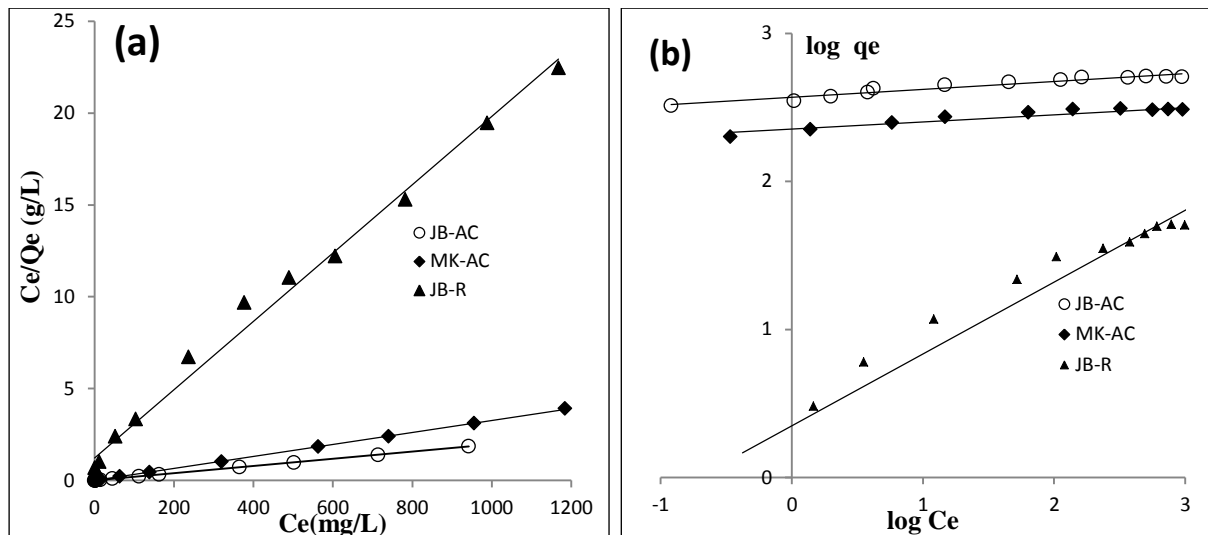
Figure VI.27 Isothermes d'adsorption de l'OII sur les trois adsorbants

**Tableau VI.11** Paramètres de modélisation d'isothermes d'adsorption de l'OII sur les trois adsorbants.

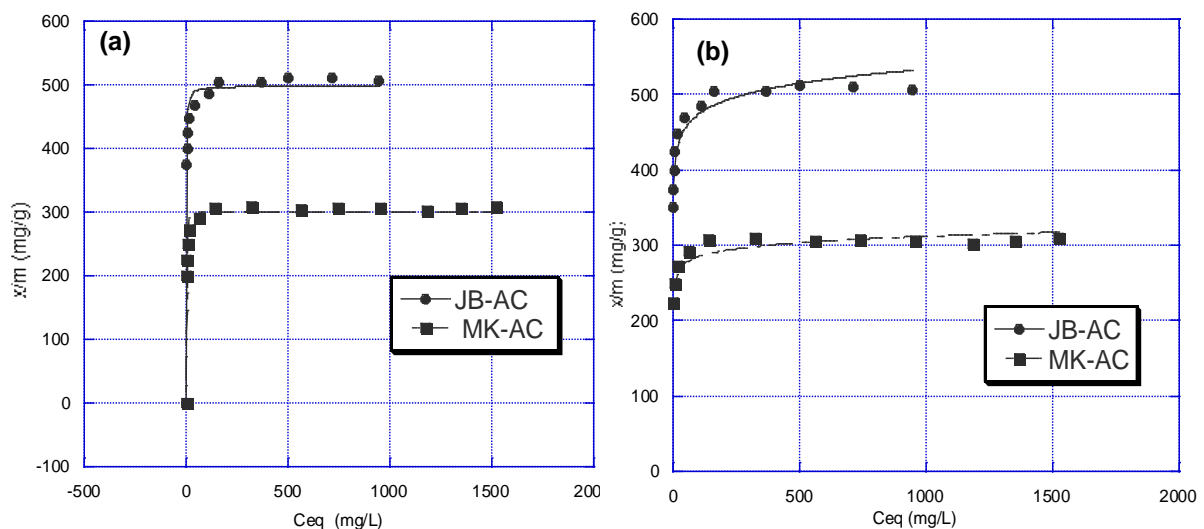
Adsorbant	Modèle mathématique	Langmuir			Freundlich		
		b (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_f$ (mg/g)	n	$R^2$
JB-AC	Linéaire	500	0,666	0,99	370,68	18,86	0,94
	Non Linéaire	498,5	1,3	0,99	370,62	18,73	0,94
MK-AC	Linéaire	333,33	0,75	0,99	225,94	20,83	0,89
	Non Linéaire	297,71	4,355	0,90	226,13	21,03	0,88
JB-R	Linéaire	52,63	0,015	0,99	2,20	2,03	0,93
	Non Linéaire	53,57	0,012	0,98	2,20	0,49	0,94

La forme linéaire et non-linéaire de l'équation de Langmuir à des coefficients de détermination est de 0,99 pour le charbon actif à base de noyaux de Jujube **JB-AC**. La capacité maximale d'adsorption de l'Orange II pour **JB-AC**, **MK-AC** et **JB-R** est de 498 mg/g, 333,33 mg/g et 53,57 mg/g respectivement, déterminé à partir d'un modèle non linéaire de Langmuir.

Les valeurs élevées de  $K_F$  et n indiquent que le **JB-AC** et le **MK-AC** ont une capacité d'adsorption et une affinité plus élevées pour l'Orange II. Donc, notre charbon actif **JB-AC** présente une excellente affinité pour les colorants anioniques. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbant et la grande surface accessible selon les différentes tailles des pores disponibles dans le charbon actif préparé.



**Figure VI.28** Isothermes linéaires de (a) Langmuir et (b) Freundlich pour l'adsorption de l'OII sur JB-AC et MK-AC



**Figure VI.29** Isothermes non linéaires de (a) Langmuir et (b) Freundlich pour l'adsorption de l'OII sur JB-AC et MK-AC

Le tableau VI.12 regroupe quelques résultats obtenus par plusieurs chercheurs. Nous pouvons dire que les capacités d'élimination des substances considérées varient largement en fonction de l'adsorbant utilisé.

Nous avons déterminé à partir d'un modèle non linéaire de Langmuir que les capacités d'adsorption de pour les trois colorants sur **JB-AC** sont plus élevées par rapport au charbon commercial **MK-AC**. Les noyaux de Jujube montrent une porosité et une surface spécifique significativement améliorées par l'activation de l'hydroxyde de potassium. **JB-AC** est également en concurrence avec de nombreux autres adsorbants.

**Tableau VI.12** Comparaison des capacités d'adsorption de l'OG, RhB et de l'OII sur différents adsorbants.

Adsorbat	Adsorbant	b (mg/g)	Référence
OG	Carbone de silice SBA-15	189	[VI.33]
	Cendres volantes de bagasse	18,79	[VI.34]
	Thespesia populnea-AC	9,12	[VI.35]
	polyaniline	16,667	[VI.36]
	Noyaux de Jujube -AC	379,09	Cette étude
RhB	Maranta arundinacea- AC	88,4	[VI.37]
	Coque de Riz - AC	478,5	[VI.38]
	Ecorce de -Moringa oliefera-carbon	114,68	[VI.39]
	Graines de l'Aleurites Moluccana	117	[VI.40]
	Noyaux de Jujube -AC (JB-AC)	207,5	Cette étude
OII	Titania aerogel	420	[VI.41]
	Déchets de Tomates	312,5	[VI.42]
	Coquille de Clam	1017,13	[VI.43]
	Cendre de coque de Riz	59,1	[VI.46]
	Noyaux de Jujube -AC (JB-AC)	498,5	Cette étude

### VI.4.3. Cinétique d'adsorption

#### VI.4.3.1. Modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre)

Afin d'élucider le processus cinétique d'adsorption de l'OG, RhB et de l'OII sur les trois adsorbants, deux concentrations différentes ont été testées pour chaque adsorbat. Les tableaux VI.13, VI.14 et VI.15 résument les paramètres et les coefficients de corrélation des modèles de Lagergren : pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

**Tableau VI.13** Résultats de cinétique d'adsorption de l'OG

Colorant	Adsorbant					
	JB-AC		MK-AC		JB-R	
Concentration (mg/L)	2300	2400	1200	1400	10	50
q <sub>e</sub> (exp)(mg/g)	287,03	298,63	149,83	174,66	1,41	4,78
<b>modèle linéaire de cinétique de l'adsorption</b>						
Pseudo-premier-ordre						
q <sub>e</sub> (calc)(mg/g)	11,48	33,61	0,798	3,12	0,21	0,935
K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,055	0,069	0,034	0,024	0,144	0,124
R <sup>2</sup>	0,94	0,94	0,96	0,97	0,99	0,94
Pseudo-second-ordre						
q <sub>e</sub> (calc)(mg/g)	285,71	303,03	149,25	175,66	1,43	4,90
K <sub>2</sub> (g/mg min)	0,01021	0,0045	0,1122	0,0180	1,26	0,246
R <sup>2</sup>	1	1	1	1	1	1
<b>modèle non linéaire de cinétique de l'adsorption</b>						
Pseudo- premier-ordre						
q <sub>e</sub> (calc)(mg/g)	286,40	297,45	149,75	174,07	1,3932	4,696
K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,2510	0,1996	0,4270	0,3074	0,5637	0,460
R <sup>2</sup>	0,92	0,90	0,64	0,46	0,75	0,83
Pseudo-second -ordre						
q <sub>e</sub> (calc)(mg/g)	288,68	302,54	149,86	174,72	1,429	4,88
K <sub>2</sub> (g/mg min)	0,0076	0,0032	0,1333	0,0243	1,511	0,2678
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	1	0,99	0,99	0,99

**Tableau VI.14** Résultats de cinétique d'adsorption du RhB.

Colorant	Adsorbants					
	JB-AC		MK-AC		JB-R	
Concentration (mg/L)	1200	1300	800	900	10	20
qe (exp)(mg/g)	149,92	162,13	99,96	112,23	1,167	2,27
<b>modèle linéaire de cinétique de l'adsorption</b>						
Pseudo-premier-ordre						
qe(calc)(mg/g)	82,03	72,49	11,66	14,22	0,14	0,17
K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,052	0,032	0,043	0,023	0,046	0,039
R <sup>2</sup>	0,99	0,98	0,98	0,97	0,97	0,96
Pseudo-second-ordre						
qe(calc)(mg/g)	153,84	166,49	100,00	111,11	1,11	2,28
K <sub>2</sub> (g/mg min)	0,00014	0,0007	0,010	0,003	0,838	0,663
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	1	1	1	1
<b>modèle non linéaire de cinétique de l'adsorption</b>						
Pseudo- premier-ordre						
qe(calc)(mg/g)	148,49	158,39	99,03	109,93	1,093	2,22
K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0852	0,072	0,0287	0,1504	0,1504	0,626
R <sup>2</sup>	0,99	0,93	0,99	0,97	0,76	0,41
Pseudo-second -ordre						
qe(calc)(mg/g)	157,95	171,13	100,49	113,18	1,131	2,18
K <sub>2</sub> (g/mg min)	0,00106	0,0007	0,0101	0,0040	0,406	0,208
R <sup>2</sup>	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,41

**Tableau VI.15** Résultats de cinétique d'adsorption de l'OII

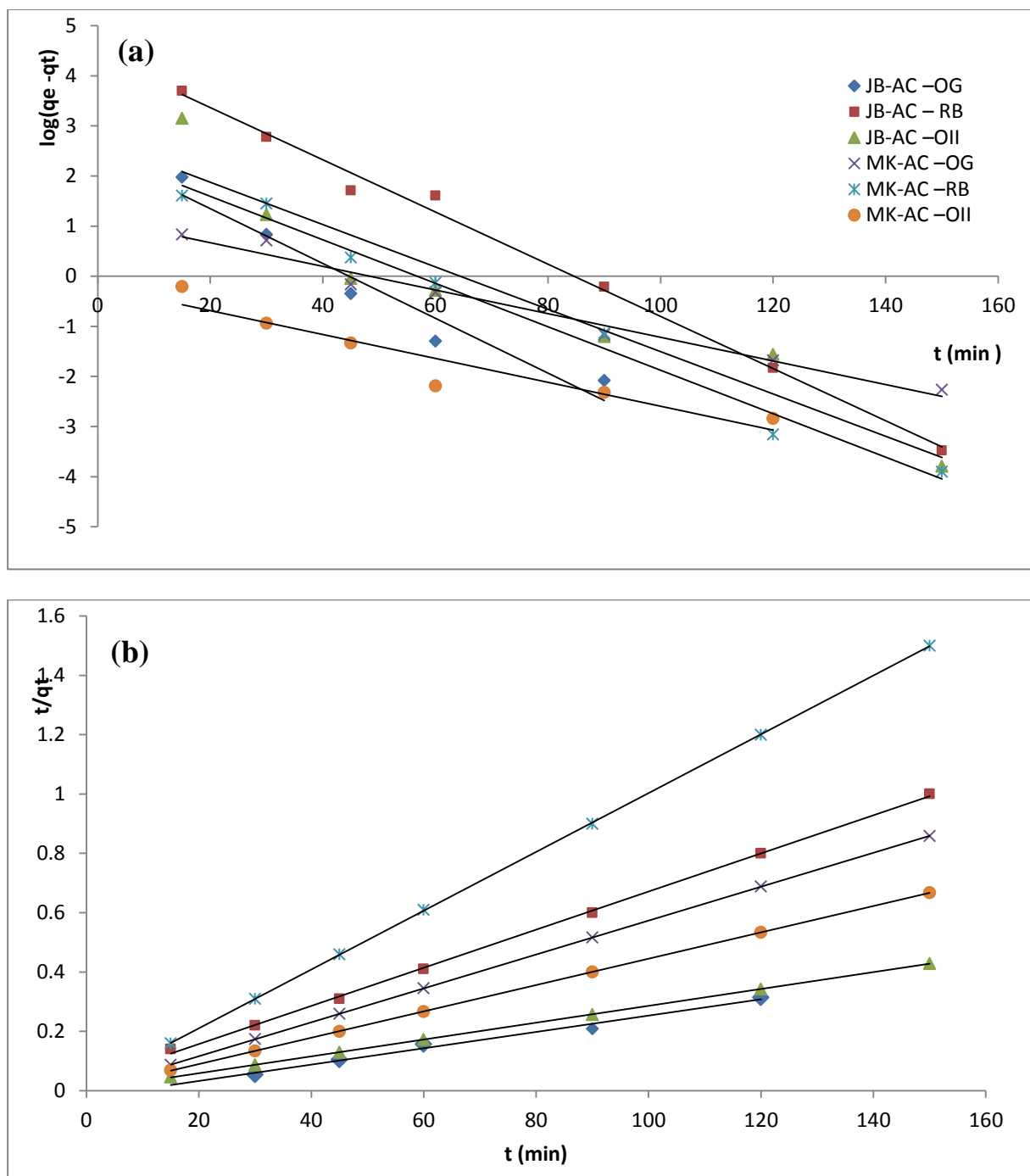
Colorant	Adsorbant					
	JB-AC		MK-AC		JB-R	
Concentration (mg/L)	2800	3000	1800	2000	100	200
qe(exp)(mg/g)	349,87	374,42	244,92	249,73	6,01	11,85
<b>modèle linéaire de cinétique de l'adsorption</b>						
Pseudo-premier-ordre						
qe(calc)(mg/g)	15,20	41,59	2,56	12,56	0,17	0,06
$K_1(\text{min}^{-1})$	0,041	0,036	0,029	0,027	0,12	0,92
$R^2$	0,90	0,91	0,93	0,80	0,94	0,93
Pseudo-second -ordre						
qe(calc)(mg/g)	350,87	378,78	225,22	250,00	6,02	11,85
$K_2(\text{g/mg min})$	0,006	0,002	0,019	0,006	1,531	0,172
$R^2$	1	1	1	1	1	1
<b>modèle non linéaire de cinétique de l'adsorption</b>						
Pseudo-premier-ordre						
qe(calc)(mg/g)	349 ,32	371,68	224,7	248,13	5,99	11,65
$K_1(\text{min}^{-1})$	0,18137	0,137	0,2427	0,1988	0,906	0,592
$R^2$	0,99	0,91	0,99	0,83	0,60	0,77
Pseudo-second-ordre						
qe(calc)(mg/g)	354 ,28	382,5	225,99	250	6,02	11,88
$K_2(\text{g/mg min})$	0,0025	0,0010	0,0010	0,100	1,996	0,2285
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,90	0,96

Les résultats montrent que les valeurs des coefficients de détermination ( $R^2$ ) étaient proches ou égales à 1 pour le modèle pseudo-seconde pour les deux régressions linéaires et non linéaires. De plus, les valeurs expérimentales de  $q_e$  ( $q_e$  (exp)) et les valeurs calculées de  $q_e$  ( $q_e$  (cal)) pour les trois colorants étudiés sont très proches l'une de l'autre. D'autre part, les valeurs calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre linéarisé ne correspondent pas à des valeurs expérimentales, contrairement aux valeurs calculées non linéaires, qui reflètent des situations plus réalistes [VI 45, VI 46].

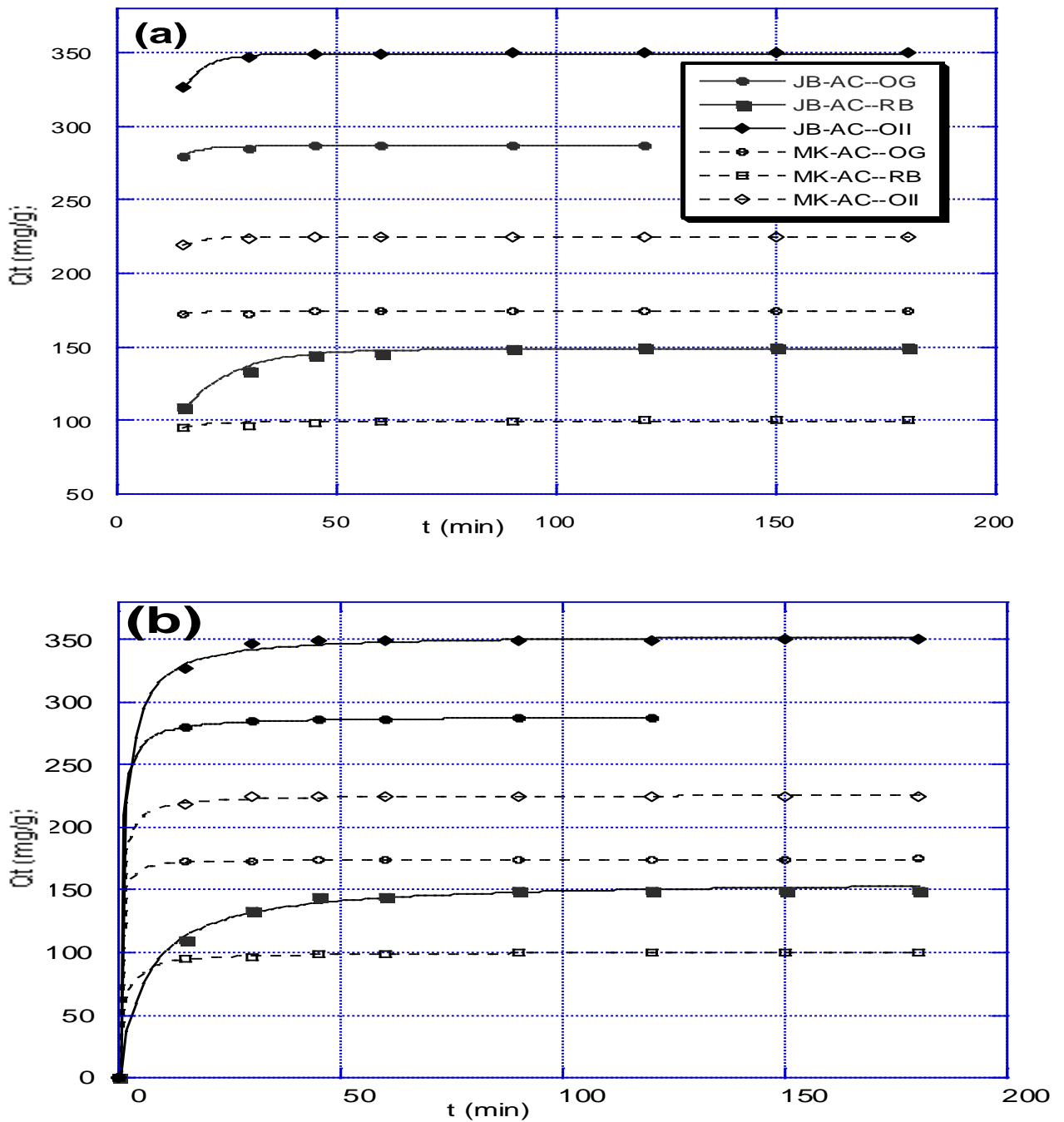
Il existe des problèmes associés à la linéarisation d'une équation de nature non linéaire à l'aide de diverses transformations. La principale préoccupation lors de la transformation de données pour obtenir une équation linéarisée est la connaissance de la structure d'erreur des données et comment cette structure est affectée par la manipulation mathématique des données [VI.47]. Par conséquent, des valeurs  $R^2$  plus élevées ne signifient pas nécessairement un meilleur ajustement des données expérimentales.

L'étude actuelle a également montré que le modèle cinétique le mieux adapté à l'aide de la forme de linéarisation n'est pas une technique appropriée pour prédire la cinétique de l'adsorption. Les méthodes non linéaires seraient des techniques plus appropriées pour prévoir la cinétique de l'adsorption.

On peut dire que les deux modèles cinétiques de régressions non linéaires (modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre) peuvent décrire la cinétique d'adsorption des trois colorants sur les adsorbants étudiés donc les processus d'adsorption physique et chimique peuvent être impliqués dans le processus global d'adsorption [VI.45, VI.48].



**Figure VI.30** Cinétique d'adsorption régression linéaire de pseudo-premier ordre (a) et pseudo-deuxième ordre (b) pour l'adsorption des colorants étudiés sur **JB-AC** et **MK-AC**



**Figure VI.31** Cinétique d'adsorption régression non linéaire de pseudo-premier ordre (a) et pseudo-deuxième ordre (b) pour l'adsorption des colorants étudiés sur JB-AC et MK-AC.

### VI.4.3.2. Diffusion intraparticulaire

Le mécanisme de diffusion de l'adsorption ne peut pas être identifié par les modèles cinétique pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre. Les résultats cinétiques peuvent être analysés en appliquant le modèle de diffusion intraparticulaire [VI.49].

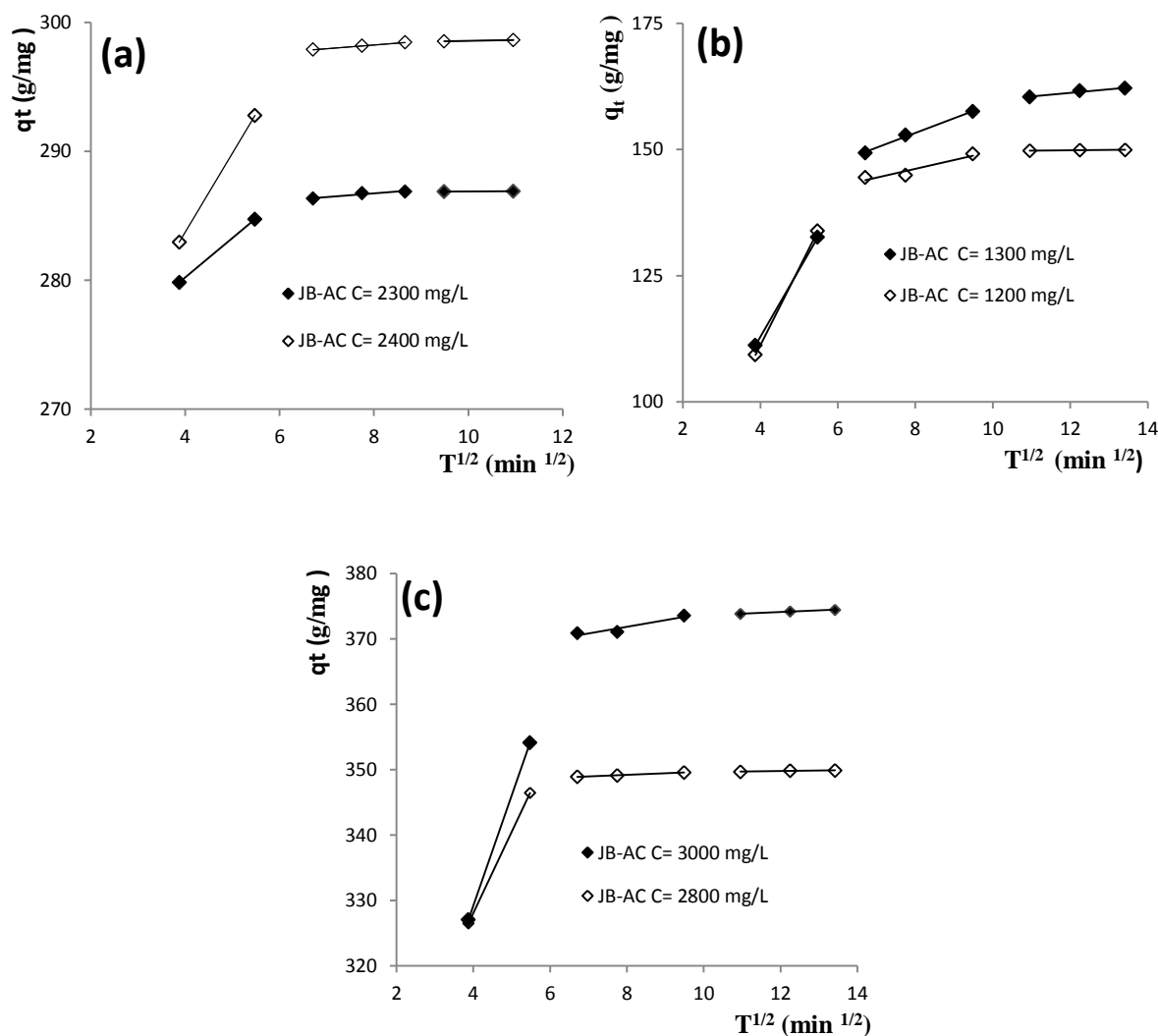
En appliquant ce modèle, les diagrammes  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  de Weber et Morris [VI.46], pour les deux concentrations de soluté ont été utilisés pour calculer  $K_{in}$  à partir de la pente et du paramètre C et sont également présentés dans le tableau VI.16.

**Tableau VI.16** Résultats de modèle de la diffusion intraparticulaire de cinétique de l'adsorption des trois colorants.

Colorant		Adsorbant					
		JB-AC		MK-AC		JB-R	
OG	Concentration (mg/L)	2300	2400	1200	1400	10	50
	$K_{in}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	0,287	0,286	0,041	0,198	0,033	0,129
	C (mg/g)	284,44	295,8	149,38	172,46	1,254	4,226
	R <sup>2</sup>	0,92	0,99	0,99	0,97	0,99	0,98
RhB	Concentration (mg/L)	1200	1300	800	900	10	20
	$K_{in}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	1,765	2,922	0,395	1,070	0,022	0,026
	C (mg/g)	132,06	129,90	95,91	100,46	1,001	2,027
	R <sup>2</sup>	0,92	0,99	0,97	0,99	0,93	0,97
OII	Concentration (mg/L)	2800	3000	1800	2000	100	200
	$K_{in}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	0,238	1,015	0,099	0,563	0,021	0,170
	C (mg/g)	347,3	363,73	223,87	243,58	5,891	10,817
	R <sup>2</sup>	0,99	0,90	0,99	0,98	0,90	0,88

D'après la figure VI.32, les tracés linéaires ( $q_t$  vs.  $t^{1/2}$ ) ne passaient pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape de contrôle [VI.50, VI.51]. La chimie de surface est aussi importante que la surface spécifique dans le processus d'élimination du colorant. La présence de groupes riches en électrons (carboxyles, carbonyles) à la surface du charbon actif peut être responsable des interactions électrostatiques avec les groupes électronégatifs de la molécule RhB, mais une liaison hydrogène avec de faibles

forces van der Waals peut également être impliquée. En ce qui concerne les colorants OG et OII, les interactions entre les carboxyles et les groupes chargés positivement ( $\text{OH}_2^+$  et  $-\text{NN}^+$ ) présents sur la molécule de colorant peuvent expliquer le fort processus d'adsorption observé. Donc les modèles cinétique physique et chimique peuvent être appliqués, on peut noter que le mécanisme d'élimination est un phénomène complexe tel qu'observé dans différents travaux [VI.42, VI.52].



**Figure VI.32** Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de (a) OG, (b) RhB et (c) OII.

#### VI.4.4. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés après une étude expérimentale qui concerne l'influence de la température sur le processus de sorption. Le tableau **VI.17** présente les paramètres thermodynamiques à trois températures différentes (298, 303 et 313 K).

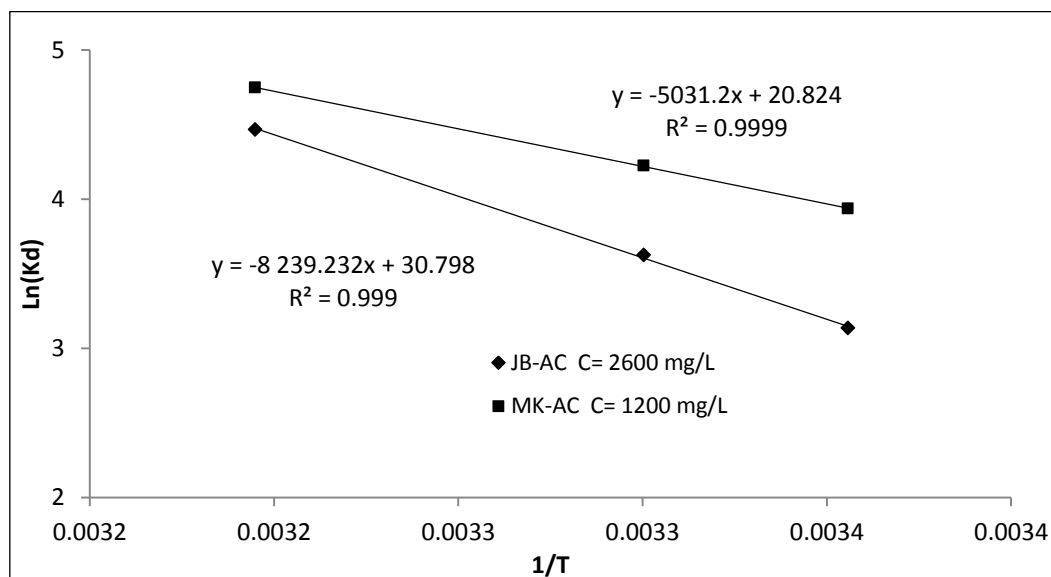
**Tableau VI.17** Paramètres thermodynamiques d'adsorption de colorants étudiés

Colorant	Adsorbant	-ΔG (kJ/mol)			ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
		298 (K)	303 (K)	313 (K)		
OG	JB-AC	7,771	9,137	11,627	68,504	0,256
	MK-AC	9,758	10,642	12,358	41,831	0,173
RhB	JB-AC	14,449	16,102	20,241	101,769	0,390
	MK-AC	10,792	12,626	15,381	79,119	0,302
OII	JB-AC	12,838	14,826	17,781	83,967	0,325
	MK-AC	8,184	8,991	11,144	51,36	0,200

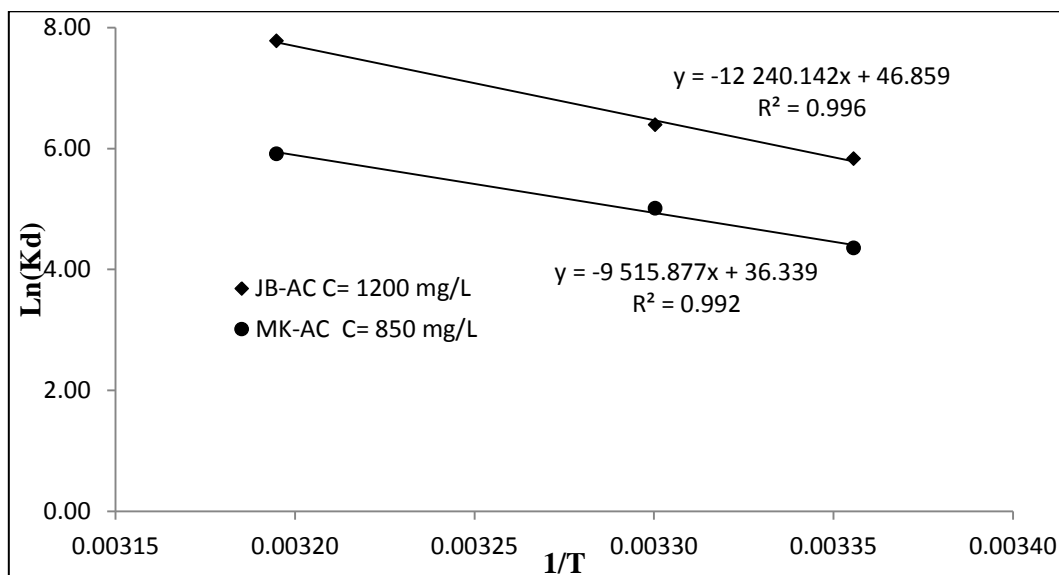
Les figures VI.33, VI.34 et VI.35 montrent la bonne linéarité des tracés de  $\ln(K_d) = f(1/T)$  où les coefficients de déterminations sont supérieurs à 0,99. Les équations de ces droites permettent de calculer les valeurs de  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  à partir de l'ordonnée et de la pente respectivement. D'après le tableau **V.19**, Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  négatives démontrent une adsorption spontanée et thermodynamiquement favorable [**VI.53**]. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  ont augmenté avec la température, ce qui indique que l'adsorption est plus bénéfique à une température plus élevée.

La valeur positive de  $\Delta H^\circ$  indique que le processus est de nature endothermique [**VI.54**]. Le processus d'adsorption est considéré comme de la physisorption lorsque  $\Delta H^\circ$  est inférieur à 20 kJ/mol, et comme de la chimisorption lorsque  $\Delta H^\circ$  est compris entre 80 et 200 kJ/mol selon plusieurs études [**VI.38**, **VI.55**]. Les résultats montrent que  $\Delta H^\circ$  de la RhB et de l'OII par le JB-AC se situent entre (83,96 et 101,77 kJ/mol) et que le processus d'adsorption est endothermique. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  entre 20 et 80 kJ/mol suggèrent que l'adsorption du l'OG par le **JB-AC** et les trois colorants étudiés par **MK-AC** est plutôt de la physisorption.

La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  est due à l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-liquide lors de l'adsorption des molécules de trois colorants sur les sites actifs de la surface adsorbant. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  indique également une bonne affinité de l'OG, RhB et OII avec l'adsorbant.



**Figure VI.33** Evolution de Ln(Kd) en fonction de 1/T pour l'adsorption de l'OG



**Figure VI.34** Evolution de Ln (Kd) en fonction de 1/T pour l'adsorption de RhB

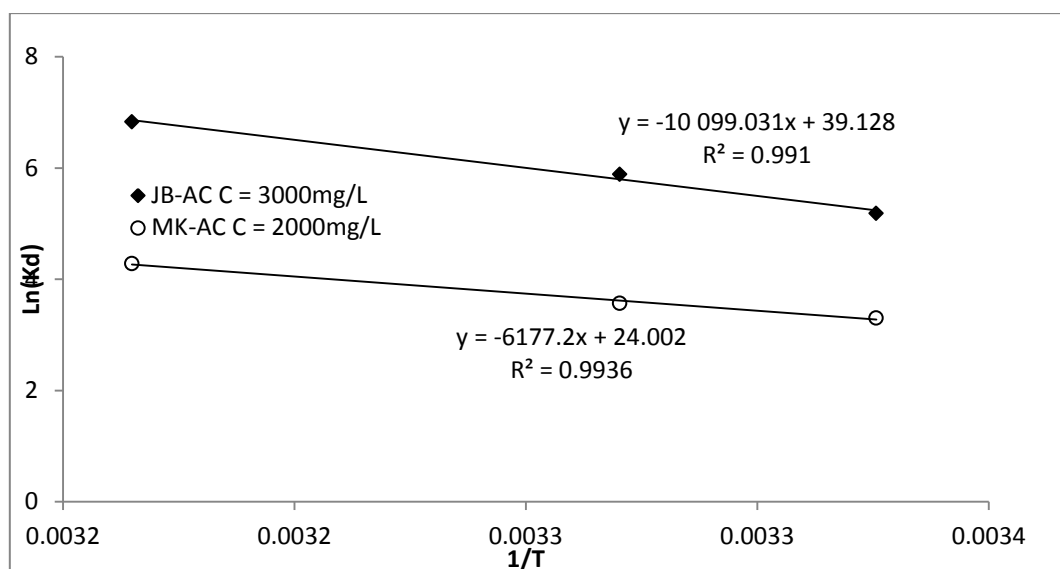


Figure VI.35 Evolution de Ln(Kd) en fonction de 1/T pour l'adsorption de l'OII

## VI.5. Conclusion

Les travaux entrepris dans ce chapitre apportent une nouvelle amélioration de la surface spécifique et de porosité pour le charbon actif préparé à partir de noyaux de jujube activée chimiquement par l'hydroxyde de potassium. Le charbon actif préparé dans le cadre de ce travail, pourrait être utilisé pour adsorber les colorants textiles (OG, RhB et OII) dont la performance peut être comparée au charbon actif commercial de Merck.

Le charbon actif préparé dans les conditions suivantes : carbonisation à une température de 500°C pendant 60 min, rapport d'imprégnation 2:1 (KOH: carbonisat ) et la température d'activation 700°C pendant un temps de 3 h présente une porosité élevée avec une surface spécifique, un indice d'iode et un indice de bleu de méthylène de 1400 m<sup>2</sup>/g, 1358 mg/g et 299 mg/g, respectivement. La distribution de taille des pores montre que les micropores représentent environ 91 % du volume total des pores pour le charbon actif **JB-AC**.

L'étude des trois paramètres de l'adsorption en mode batch a servi à établir l'affinité des charbons actifs vis à vis des trois colorants (OG, RhB et OII) pour déterminer le temps d'équilibre, la dose d'adsorbant et le pH. Le temps d'équilibre est de trois heures pour les trois colorants sur les charbons **JB-AC** et **MK-AC** sauf le colorant OG par le charbon **JB-AC** était deux heures. La dose de deux charbons est égale à 8 g/L pour l'adsorption des trois colorants. L'influence de pH a été très importante pour le potentiel d'adsorption ; plus le pH diminue, plus la capacité d'adsorption augmente. De ce fait, le pH = 2 est maintenu pour les expériences suivantes.

Pour étudier les isothermes d'adsorption des colorants pour chaque charbon en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich avec des régressions linéaires et non linéaires. Les capacités maximales d'adsorption de l'OG, RhB et de l'OII est de 379,09 ; 207,5 et 498,5 mg/g pour le charbon actif **JB-AC**, tandis que des valeurs correspondantes de 214,63 ; 133,09 et 297,7 mg/g sont obtenues pour le charbon actif commercial Merck.

De plus, la cinétique d'adsorption des trois colorants est décrite avec succès par les modèles de pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre pour les adsorbants étudiés. Les paramètres thermodynamiques calculés ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) ont montré que l'adsorption de l'OG, la RhB et l'OII sur les deux charbons actifs est spontanée et endothermique.

En conclusion, la porosité très développée et la surface élevée obtenue pour le charbon actif préparé à partir de noyaux de jujube ont permis d'obtenir une grande capacité d'élimination des colorants textiles par rapport au charbon commercial de Merck

## Références

- [VI.1] Wookeun Bae, Jongho Kim & Jinwook Chung, Production of granular activated carbon from food-processing wastes (walnut shells and jujube seeds) and its adsorptive properties, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64(2014) 879-886.
- [VI.2] M. Daoud et O. Benturki, Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile, *Revue des Energies Renouvelables SIENR'14 Ghardaïa* (2014) 155-162.
- [VI.3] Wen-chang liao, fu-sen liao, chung-tin tsai and yuan-ping yang. Preparation of activated carbon for electric double Layer capacitors. *china steel technical report*, 25(2012) 36-41.
- [VI.4] Haiyan Mao, Dingguo Zhou, Zaher Hashisho, Sunguo, Heng Chen And Haiyan Wang. preparation of Pinewood –and Wheat Straw-based activated carbon via microwave-assisted potassium hydroxide treatment and Analysis of the Effects of the Microwave activation conditions. *bioResources* 10(2015) 809-821.
- [VI.5] Y. Shinogi, Y. Kanri, Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products, *Bioresour. Technol.*, 90 (2003) 241-247.
- [VI.6] D. Angin, Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake, *Bioresour. Technol.*, 128 (2013) 593-597.
- [VI.7] P. Chuenklang, S. Thungtong, T. Vitidsant, Effect of activation by alkaline solution on properties of activated carbon from rubber wood, *J. Met. Mater. Miner.*, 12 (2002) 29-38.
- [VI.8] Nady A. Fathy, Sohair A. Sayed Ahmed and Reham M. M. Abo El-enin. Effect of Activation Temperature on Textural and Adsorptive Properties for Activated Carbon Derived from Local Reed Biomass: *Removal of p-Nitrophenol. Environmental Research, Engineering and Management*, 59 (2012) 10 - 22.
- [VI.9] M.A. Ahmad\*, S.G. Herawan, And A.A. Yusof, Effect Of Activation Time On The Pinang Frond Based Activated Carbon For Remazol Brilliant Blue Removal, *Journal Of Mechanical Engineering And Sciences (Jmes)*, 7 (2014) 1085-1093.
- [VI.10] Kwaghger, A And Ibrahim J.S, Optimization Of Conditions For The Preparation Of Activated Carbon From Mango Nuts Using Hcl *American Journal Of Engineering Research (AJER)* 02 (2013) 74-85.
- [VI.11] W.M.A.W. Daud, W.S.W. Ali, M.Z. Sulaiman, Effect of activation temperature on pore development in activated carbon produced from palm shell, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 78 (2002) 1-5.
- [VI.12] S.M. Yakout, G. Sharaf El-Deen, Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones, *Arabian J. Chem.*, 9 (2016) S1155–S1162.

- [VI.13] L.Y. Meng, S.J. Park, Investigation of narrow pore size distribution on carbon dioxide capture of nanoporous carbons, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 33 (2012) 3749-3754.
- [VI.14] M. Mohammadi, A.J. Hassani, A.R. Mohamed, G.D. Najafpour, Removal of Rhodamine B from aqueous solution using palm shell-based activated carbon: adsorption and kinetic studies, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 5777–5785.
- [VI.15] D. Graham, Characterization of physical adsorption systems III. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 896–900.
- [VI.16] H. Demiral, G. Gündüzog̃lu, Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresource Technology* 101 (2010) 1675–1680.
- [VI.17] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, L. Duclaux, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Process. Technol.*, 92 (2011) 1203-1212.
- [VI.18] Boehm, H.P, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 40 (2002) 145-149.
- [VI.19] G. G. Stavropoulosa, G. S. Skodrasb And K. G. Papadimitrioua. Effect Of Solution Chemistry On Cyanide Adsorption In Activated Carbon. *Applied Thermal Engineering* 74 (2015) 182-185.
- [VI.20] Daniel Kibami, Chubaakum Pongener<sup>1</sup>, K. S. Rao and Dipak Sinha. Preparation and characterization of activated carbon from *Fagopyrum esculentum* Moench by HNO<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation. *Der Chemica Sinica*, 5 (2014) 46-55.
- [VI.21] M.R.R. Kooh, M.K. Dahri, L.B.L. Lim, The removal of Rhodamine B dye from aqueous solution using *Casuarina equisetifolia* needles as adsorbent, *Cogent Environ. Sci.*, 2(2016)1-14.
- [VI.22] N. Thinakaran, P. Baskaralingam, M. Pulikesi, P. Panneerselvam, S. Sivanesan, Removal of acid violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull, *J. Hazard. Mater.*, 151 (2008) 316-322.
- [VI.23] Namasivayam C, Dinesh Kumar M, Selvi K, Ashruffunissa Begum R, Vanathi T, Yamuna RT. 'Waste' coir pith a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass Bioenergy*, 21(2001) 477-483.
- [VI.24] N. M. Mubarak, Y. T. Fo, Hikmat Said Al-Salim, Removal of Methylene Blue and Orange-G from Waste, *International Journal of Nanoscience*, 14 (2015) 1550009 (13 pages)
- [VI.25] Mall I D, Srivastava V C, Agarwal N K. Removal of Orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dye pigments*, 69(2006) 210-223.

- [VI.26] Z.M. Abou-Gamra, H.A.A. Medien, Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies of Rhodamine B adsorption by low cost biosorbent sugar cane bagasse, *Eur. Chem. Bull.*, 2 (2013) 417-422.
- [VI.27] Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P. R., & Subburaam, C.V Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1618-1625.
- [VI.28] A.A. Said, A.A.M. Aly, M.M. Abd El-Wahab, S.A. Soliman, A.A. Abd El-Hafez, V. Helmei, M.N. Goda, Potential application of propionic acid modified sugarcane bagasse for removing of basic and acid dyes from industrial wastewater, *Resour. Environ.*, 2 (2012) 93-99.
- [VI.29] Alfin Kurniawan, Hogiartha Sutiono, Nani Indraswati, Suryadi Ismadji; Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin–bentonite: Revisited of extended Langmuir model; *Chemical Engineering Journal* 189– 190 (2012) 264– 274.
- [VI.30] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London (1998).
- [VI.31] Jing He1, Song Hong, Liang Zhang, Fuxing Gan, and Yuh-Shan Ho; equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite; *Fresenius Environmental Bulletin* 19 (2010) 2651-2656.
- [VI.32] Sun, L.M., Meunier, F. Adsorption. Aspects théoriques. Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés. J 2730. (2003).
- [VI.33] KAVEH Arzani, BEHDAD Ghaderi Ashtiani, AMIRHOSSEIN Haji Aboutorab Kashi. Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of the Removal of Orange-G Dye Using Carbon Mesoporous Material, *Journal of Inorganic Materials*, 27 (2012) 661-666.
- [VI.34] Indra D. Mall , Vimal C. Srivastava, Nitin K. Agarwal, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments* 69 (2006) 210-223.
- [VI.35] M. Arulkumar, P. Sathishkumar, T. Palvannan, Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 827-834.
- [VI.36] Mohamed LAABD, Abdelhadi EL JAOUHARI, Hafsa CHAFAI, Nouh AARAB, Mohammed BAZZAOU, Abdallah ALBOURINE. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline , *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2015) 1049-1059 .
- [VI.37] M. Ilayaraja, N.P. Krishnan, R. Sayee Kannan, Adsorption of Rhodamine-B and Congo red dye from aqueous solution using activated carbon: kinetics, isotherms, and thermodynamics, *IOSR J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol.*, 5 (2013) 79-89.

- [VI.38] L. Ding, B. Zou, W. Gao, Q. Liu, Z. Wang, Y. Guo, X. Wang, Y. Liu, Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon, *Colloids Surf., A*, 446 (2014) 1-7.
- [VI.39] S. Ramuthai, V. Nandhakumar, M. Thiruchelvi, S. Arivoli, V. Vijayakumaran, Rhodamine B adsorption-kinetic, mechanistic and thermodynamic studies, *J. Chem.*, 6 (2009) S363–S373.
- [VI.40] D.L. Postai, C.A. Demarchi, F. Zanatta, D.C.C. Melo, C.A. Rodrigues, Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria Eng. J.*, 55 (2016) 1713-1723.
- [VI.41] L. Abramian, H. El-Rassy, Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel, *Chem. Eng. J.*, 150 (2009) 403-410.
- [VI.42] F. Güzel, H. Saygılı, G.A. Saygılı, F. Koyuncu, Elimination of anionic dye by using nanoporous carbon prepared from an industrial biowaste, *J. Mol. Liq.*, 194 (2014) 130-140.
- [VI.43] J. Ma, J. Zou, B. Cui, C. Yao, D. Li, Adsorption of Orange II dye from aqueous solutions using phosphoric-acid modified clam shell powder, *Desal. Wat. Treat.*, 51 (2013) 6536-6544.
- [VI.44] X.G. Chen, S.S. Lv, Y. Ye, J.P. Cheng, S.H. Yin, Preparation and characterization of rice husk/ferrite composites, *Chin. Chem. Lett.*, 21 (2010) 122-126.
- [VI.45] K.V. Kumar, Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 137 (2006) 1538-1544.
- [VI.46] W.J. Weber Jr., J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*, 89 (1963) 31–59.
- [VI.47] El-Khaiary MI, Malash GF Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy* 105 (2011) 314-320
- [VI.48] B. Koumanova, P. Peeva-Antova, Z. Yaneva, Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions on activated carbon – kinetic study, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, 40 (2005) 213-218.
- [VI.49] A.S. Ozcan, B. Erdem, A. Ozcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite, *Colloids Surf., A*, 266 (2005) 73–81.
- [VI.50] K. Liu, H. Li, Y. Wang, X. Gou, Y. Duan, Adsorption and removal of Rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene, *Colloids Surf.*, 477 (2015) 35-41.
- [VI.51] P. Panneerselvam, N. Morad, K.A. Tan, R. Mathiyarasi, Removal of Rhodamine B dye using activated carbon prepared from Palm Kernel Shell and Coated with iron oxide nanoparticles, *Sep. Sci. Technol.*, 47 (2012) 742- 752.
- [VI.52] M. Mohammadi, A.J. Hassani, A.R. Mohamed, G.D. Najafpour, Removal of Rhodamine B from aqueous solution using palm shell-based activated carbon: adsorption and kinetic studies, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 5777-5785.

**[VI.53]** I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed .Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346.

**[VI.54]** Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* ;153(2008) p 152–156

**[VI.55]** Q. Li, Q.-Y. Yue, Y. Su, B.-Y. Gao, H.-J. Sun, Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite, *Chem. Eng. J.*, 158 (2010) p 489- 497.

### Conclusion générale

Le charbon actif est connu pour ses propriétés uniques, notamment sa structure poreuse et sa surface spécifique élevée. Il s'agit également d'un excellent adsorbant, qui peut être utilisé dans le traitement des eaux usées municipales et industrielles et à la réduction des contaminants dangereux. Cependant, les coûts de préparation du charbon actif ont été toujours élevés. Actuellement, les déchets agro-industriels deviennent une ressource renouvelable pour la production de charbon actif.

La préparation des charbons actifs **JB-K** et **JB-N** par l'activation chimique des noyaux de jujube avec divers agents tels que l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de sodium respectivement effectue premièrement par une carbonisation à une température de 400°C pendant 45 minutes. Puis, la matière carbonisée est imprégné dans l'agent activant de rapport (1:1) suivi d'une pyrolyse à une température de 700°C pendant 3 heures.

La surface BET obtenue et le volume poreux total pour **JB-K** étaient respectivement de 961 m<sup>2</sup>/g et 0,427 cm<sup>3</sup>/g tandis que les valeurs correspondantes pour **JB-N** étaient de 517 m<sup>2</sup>/g et 0,332 cm<sup>3</sup>/g. Les micropores représentent approximativement 90 % du volume total des pores pour **JB-K** et 58 % pour **JB-N**. Alors, nous concluons que la texture du charbon actif à base de noyaux de Jujube activée chimiquement par KOH et NaOH est constituée principalement de microporeuse et mésopores respectivement.

L'étude paramétrique de l'adsorption de l'orange G a été menée en réalisant l'étude cinétique, l'isotherme et l'effet de la température. Cette étude a permis de situer la performance de nos charbons préparés à partir de noyaux de jujube avec des agents activants tels que l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de sodium qui donnent des capacités d'adsorption égales à 166 mg/g et 53 mg/g respectivement. L'étude cinétique a montré que l'adsorption de ce colorant sur les adsorbants préparés est régie par une cinétique du deuxième ordre. Les résultats de cette étude nous permettent que l'activation avec KOH ait produit de charbons actif avec de porosité mieux développée qu'avec NaOH.

Notre étude de préparation de charbon actif à base de noyaux de Jujube avec KOH effectué par des différentes conditions présente des meilleures caractéristiques de surface. Des expériences ont été réalisées par un procédé de production qui a conclu la carbonisation et l'activation :

- Les variables étudiées à l'étape de carbonisation étaient la température (300-600°C) et le temps carbonisé (30, 45 et 60 minutes).
- Pour l'effet du rapport d'imprégnation en impliquant une variation des proportions pondérales (carbonisat-KOH) en maintenant la température et le temps de pyrolyse fixe.
- La température et le temps de carbonisation selon le rapport carbonisat-KOH ont été identifiés par la variation de ces deux paramètres respectivement de (T= 500 à 800°C) et (t=1 à 3h).

Le charbon actif **JB -AC** préparé dans les conditions suivantes: le carbonisat préparé à 500°C pendant 60 minutes, le taux d'imprégnation 1:2 (carbonisat-KOH) et la température de carbonisation à 700°C pour un temps d'activation de 3 h, présente une forte porosité avec une surface spécifique, un indice d'iode et un indice de bleu de méthylène de 1400 m<sup>2</sup>/g, 1358 mg/g et 299 mg/g respectivement. La distribution de la taille des pores indique que la texture du charbon actif est constituée principalement de micropores, il peut être un excellent adsorbant pour les molécules organiques de petite taille.

Les données d'adsorption en équilibre pour les adsorbants étudiés ont bien défini par le modèle isotherme de Langmuir. Les capacités d'adsorption maximales de l'Orange G, Rhodamine B et Orange sont 379,09 ; 207,5 et 498,5 mg/g sur le charbon actif de noyaux de jujube préparé (**JB -AC**), tandis que les valeurs correspondantes de 214,63 ; 133,09 et 297,7 mg/g ont été obtenues pour le charbon actif commercial Merck.

De plus, la cinétique d'adsorption de trois colorants a été décrite avec succès à la fois par les modèles pseudo-premiers et pseudo-seconds ordres pour les adsorbants étudiés. Les paramètres thermodynamiques calculés ( $\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$  et  $\Delta S^{\circ}$ ) ont montré que l'adsorption de l'OG, RhB et de l'OII sur les deux charbons actifs était spontanée et endothermique.

Cette étude montre la faisabilité de valoriser des déchets végétaux en les transformant en matériaux à forte valeur ajoutée pouvant être appliqués comme un nouvel adsorbant prometteur pour traiter les effluents industriels chargés en colorants.

Finalement, il est souhaitable d'appliquer ce matériau activé à d'autres substances polluantes afin de valoriser d'avantages dans la lutte contre la pollution de l'environnement.