

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : des sciences

DEPARTEMENT : de chimie

N° :



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Chimie

OPTION : Chimie de l'environnement

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par: Elguerri Bakhti M et Debabi Said

Thèmes

**Fabrication et caractérisation des
carbones activés à partir d'une coquille
d'amande et leur adsorption des
colorants**

Soutenu le 16/07/2019 devant le jury composé de:

Mr. Geumache Abderezak

Université de M'sila

Président

Mr. Reffas Abdelbaki

Université de M'sila

Rapporteur

Mr. Boulghlem Hocine

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2018 /2019

Remerciements

Avant tout je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a permis de mener à terme ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Mr : A.REFFAS Maitre de Conférences à l'université de M'sila, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de codiriger cette étude et de s'être investi dans le suivi scientifique de mon travail, pour ses orientations et ses remarques fructueuses.

J'adresse mes remerciements également à tout membres de laboratoire chimie et aussi les membres de département des sciences matière, et sans m'oublier l'ingénieure de laboratoire chimie.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail.

Je suis certaine de pouvoir compter sur leurs vastes commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche.

Et enfin, je suis spécialement reconnaissante envers ma famille qui a toujours été présente surtout mon père.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Etude bibliographique	
I.1. Généralités sur le carbone active	3
I.1.1. Activation d'un matériau végétal	4
I.1.1.1. Activation physique	4
I.1.1.2. Activation chimique	4
I.1.2. Le carbone activé en poudre (CAP)	5
I.1.3. Structure poreuse du carbone activé	5
I.1.4. Utilisations spécifiques du carbone active	6
I.2. L'Adsorption	6
I.2.1. Introduction	6
I.2.2. Le mécanisme d'adsorption	7
I.2.3. Types d'adsorption	8
I.2.3.1. L'adsorption physique	9
I.2.3.2. L'adsorption chimique	9
I.2.4. Spécifique d'un adsorbant	9
I.2.5. Classification des isothermes	10
I.2.5.1. L'isotherme de classe C	11
I.2.5.2. L'isotherme de classe L	11
I.2.5.3. L'isotherme de classe H	11
I.2.5.4. L'isotherme de classe S	11
I.2.6. Paramètre influençant l'adsorption	12
I.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	12
I.2.7.1. Modèle de Freundlich	13
I.2.7.2. Modèle de Langmuir	14
I.2.8. Modélisation (ordre cinétique de l'adsorption)	15
I.2.8.1. Modèle du pseudo – premier ordre	16
I.2.8.2. Modèle de pseudo – deuxième ordre	16
I.2.8.3. Diffusion intraparticule	16
I.3. Les colorants	17
I.3.1. Introduction	17
I.3.2. Origine des colorants	17
I.3.3. Les colorants synthétiques	18
I.3.4. Classification des colorants	18

I.3.4.1. Classification chimique	18
I.3.4.2. Classification tinctoriale	19
I.3.4.2.1. Les colorants acides ou anioniques	19
I.3.4.2.2. Les colorants basiques ou cationiques	19
I.3.5. Toxicité et impact environnemental	19
I.3.5.1. Toxicité sur la santé humaine	20
I.3.5.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels	20
I.3.5.3. Impacts environnementaux	21
I.4. Caractérisation chimique (chimie de surface	21
I.4.1. Détermination du pH point de charge nulle (Ph _{pzc}	21
I.4.2. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm	22
I.5. Caractérisation texturale	22
I.5.1. Indice d'iode	22
I.5.2. L'indice de bleu de méthylène (BM)	23

Chapitre II: Préparation des carbones activés par activation phosphorique et caractérisation de la chimie de surface et de la texture poreuse

II.1. Fabrication des carbones activés	24
II.1.1. Préparation de la biomasse	24
II.1.2. Activation thermochimique (imprégnation par H ₃ PO ₄ et pyrolyse	24
II.2. Caractérisation des carbones activés	25
II.2.1. Rendement de la production et perte de masse (« burn-off ») lors du traitement thermique d'activation	25
II.3. Caractérisation chimique	26
II.3.1. Détermination de pH des carbones activés	26
II.3.2. Valeurs de pH du point de charge nulle (pHPZC) des carbones actives	26
II.3.3. La neutralisation (titrage de Boehm	27
II.4. Détermination de l'indice d'iode	28
II.4.1. Préparation des solutions	29
II.4.2. L'expérimentale de la méthode du travail	29
II.5. Détermination de l'indice de bleu de méthylène (BM)	30
II.6. Etude par spectroscopie infrarouge (IR TF	32

Chapitre III: Adsorption de colorant méthylorange sur les carbones activés étudiés

III.1. Caractéristiques de méthylorange	35
III.2. Préparation des solutions du colorant méthylorange	35
III.2.1. Établissement de la courbe d'étalonnage	35

III.2.2. protocole experimental d'adsorption	36
III.3. Étude de l'influence des quelques paramètres d'adsorption de méthylorange sur les carbones actives.....	37
III.3.1. Influence de temps de contact sur l'adsorption du méthylorange	37
III.3.1.1. Cinétique d'adsorption.....	39
III.3.1.1.1. Modèle du pseudo – premier ordre	39
III.3.1.1.2. modèle du pseudo – deuxième ordre	41
III.3.1.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire	42
III.3.2. Influence de la concentration initiale du méthylorange sur l'adsorption.....	45
III.3.2.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	46
III.3.2.1.1. Modèle de Langmuir.....	46
III.3.2.1.2. Modèle de Freundlich	47
III.3.3. Influence du pH de contact sur l'adsorption du méthylorange.....	50

Liste des figures

Figure.I.1: Représentation schématique des différents types de pores	7
Figure.I.2: Le mécanisme d'adsorption.....	10
Figure I.3 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'une carbone activé.....	12
Figure I.4 : Classification des allures de l'isotherme d'équilibre d'adsorption selon leur allure	15
Figure.II.1: Préparation de la biomasse	30
Figure.II.2: Activation thermochimique (Imprégnation par H_3PO_4 et pyrolyse).....	31
Figure.II.3: Variation de « burn-off » en fonction du rapport d'imprégnation en acide phosphorique.....	33
Figure.II.4 : évolution du pHfinal en fonction du pHinitial	34
Figure.II.5: la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène (BM)	38
Figure.II.6: Spectres de IR TF de carbones activés (CAPS)	39
Figure.III.1 : Courbe d'étalonnage de méthylorange	43
Figure.III.2 : Cinétique de l'adsorption du méthylorange sur les CAPS	45
Figure.III.3 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre	47
Figure.III.4 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de méthylorange sur les différents carbones activés.....	48
Figure.III.5 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre	49
Figure.III.6 : Cinétique d'adsorption de pseudo deuxième-ordre de méthylorange sur les différents carbones activés.....	50
Figure.III.7 : Graphiques de la cinétique d'adsorption du méthylorange suivant un modèle de diffusion intraparticulaire pour les carbones activés étudiés (CAPs)	52
Figure.III.8 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de méthylorange	55
Figure.III.9 : L'inéarisation de équation de Langmuir pour l'adsorption de méthylorange sur CAPs	56
Figure.III.10 : L'inéarisations de l'équation de freundlich l'adsorption de méthylorange sur CAPs	57
Figure.III.11: Effet de pH de la solution sur l'adsorption de colorons	60

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et autochromes, classés par intensité croissante	23
Tableau II.1 : Rendement de production et perte de masse « Burn-off » de l'activation	32
Tableau. II.2 : Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés	35
Tableau II.3 : Caractérisations texturale des carbones activés	38
Tableau II.4: Bandes infrarouges observées dans les spectres IR TF des CAPS.....	41
Tableau III.1: Propriété physique- chimique du méthylorange	42
Tableau III.2: Comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, d'Elovich, et de diffusion intraparticulaire et les valeurs de Q_e (mg g ⁻¹) théoriques et expérimentales obtenues pour les différents carbones activés	53
Tableau III.3 : Paramètre de langmuir et freundlich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption de méthylorange sur CAPs	58

Nomenclature

Abs: Absorbance

BM : Bleu de méthylène

CA : Charbons actifs

CAP : Charbon actif en poudre

CAPs : Charbons actifs préparés en poudres

pH_{PZC} : pH de point de charge nulle

MO : Méthylorange.

IR TF : Infrarouge de transformer de Fourier

I. U. P.A .C : International union of pure and applied chemistry

UV-Visible : Ultraviolet

Xp : Rapport d'imprégnation

Introduction générale

Le développement considérable des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société, s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets polluants. De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [1]. En outre, la majorité de ces colorants ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement.

Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place un procédé de traitement adapté et intégrant une unité de décoloration.

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets. Pour le cas des résidus lignocellulosiques comme les noyaux d'olive, de pêche, les coques d'amandes,...etc, les fabricants ont trouvé pour ces derniers des applications dans la production de carbones activés [2].

Ces charbons actifs sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz,.... etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération [2].

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des carbones activés à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des

déchets végétaux [3].

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

L'objectif de nos étude à pour but de préparer des charbons actifs à partir de déchets de la l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Le premier chapitre de cette mémoire présente une étude bibliographique sur le carbone activé, le processus d'adsorption et les colorants.

Dans le deuxième chapitre de ce travail, nous présenterons tout d'abord la description du mode de fabrication des carbones activés par la méthode d'activation chimique avec l'agent chimique acide phosphorique, puis la caractérisation chimique et texturale de surface des différents carbones activés fabriqués.

L'étude expérimentale de l'adsorption de colorant anionique (méthylorange) sur les carbones activés fabriqués fera l'objet du troisième chapitre. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, l'effet du temps et la concentration du colorant anionique «méthylorange» ainsi que les cinétiques adsorptions et les isothermes d'adsorption et nous terminons par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Généralités sur le carbone activé :

Le carbone activé ou charbons actifs, c'est tout carbone ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété d'adsorber des fluides amenés à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation à haute température et présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. Il se caractérise aussi par sa thermostabilité [4].

Le carbone activé est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (les matières bitumineuses et lignite), la tourbe, le bois, ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse [5].

Le carbone activé obtenu à partir de biomasse ou les sous-produits agricoles, qui coûtent moins cher que les carbones activés issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [5].

La synthèse des carbones activés à partir de biomasses locales par la méthode d'adsorption chimique a fait l'objet de nombreuse étude [6]. L'avantage d'activation chimique est d'opérer à de faibles températures de pyrolyse et un cout d'activation moindre. Des carbones activés de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique sont préparés par des biomasses végétales en utilisant comme agent activant chimiques l'acide orthophosphorique [6].

Le carbone activé fait partie d'une gamme de substances présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante de l'ordre de 500 à 1500 m² par gramme de charbon actif. Ces qualités lui confèrent un grand pouvoir d'adsorption [7]. Il a été avéré être l'adsorbant le plus préféré pour l'élimination de divers polluants organiques et inorganiques dissous dans les milieux aqueux ou gazeux [8]. Ceci est dû à son volume microporeux élevé, sa grande surface spécifique, la répartition favorable de la taille de ses pores et sa capacité d'adsorption rapide [9].

De nos jours, le carbone activé occupe une place importante dans l'industrie, avec des utilisations diverses par exemple dans l'extraction de l'or, la vérification de l'air et des

polluants organiques, le stockage de l'hydrogène, comme super condensateurs, dans le traitement des eaux,... etc [10].

Les multiples défis rencontrés dans la pollution inquiétante de l'environnement à travers le monde entier et qu'il faut relever par tous les moyens font que la demande en carbone activé deviendra très importante à l'avenir [11].

I.1.1. Activation d'un matériau végétal:

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet d'augmenter le volume des poreuses, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [12].

I.1.1.1. Activation physique:

Consiste en une oxydation thermique du charbon obtenu (carbonisât) à haute température (750 à 1000 °C) pendant 24 à 72 h en présence d'un gaz faiblement oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂, l'air ou des mélanges de ces gaz injectés sous pression (procédé d'oxydation contrôlée), qui va donner naissance à la microporosité permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres, augmentant de façon très importante sa surface spécifique et son pouvoir d'adsorption [13].

I.1.1.2. Activation chimique:

Est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. La matière première est généralement le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, sulfure de potassium ...) favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale [14].

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le précurseur est imprégné avec H₃PO₄ afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif

chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges [15].

Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [16].

I.1.2. Le carbone activé en poudre (CAP):

Le carbone d'origine végétale utilisé, a été d'abord broyé dans un mortier et ensuite analysé par granulométrie dans le but d'obtenir des particules fines, caractérisées par un diamètre compris entre 0,08 mm et 0,1mm ($0,08 \leq d < 0,1$).

Le CAP est un réactif pulvérulent de granulométrie très fine de 10 à 50 μm . sa masse volumique varie suivant la fluidisation et le tassement du matériau, elle varie entre 200 et 600 Kg.m^{-3} . La mise en œuvre du CAP est simple et nécessite des coûts d'investissement assez faibles. Toutefois, son utilisation de façon continue et à des taux importants ($> 20 \text{ g.m}^{-3}$) peut entraîner des coûts d'exploitation élevés. Il est donc surtout utilisé pour lutter contre des pollutions légères et/ou de courte durée. Néanmoins, il représente un traitement de sécurité appréciable pour faire face à une pollution accidentelle [17].

I.1.3. Structure poreuse du carbone activé:

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité, selon la définition de l'IUPAC [42], la porosité est classifiée de la manière suivante :

Micropores: diamètre inférieure à 2 nm.

Mésopores: diamètre entre 2 nm et 50 nm.

Macropores: diamètre supérieure à 50 nm [18].

La figure suivante montre la distribution poreuse des carbones activés.

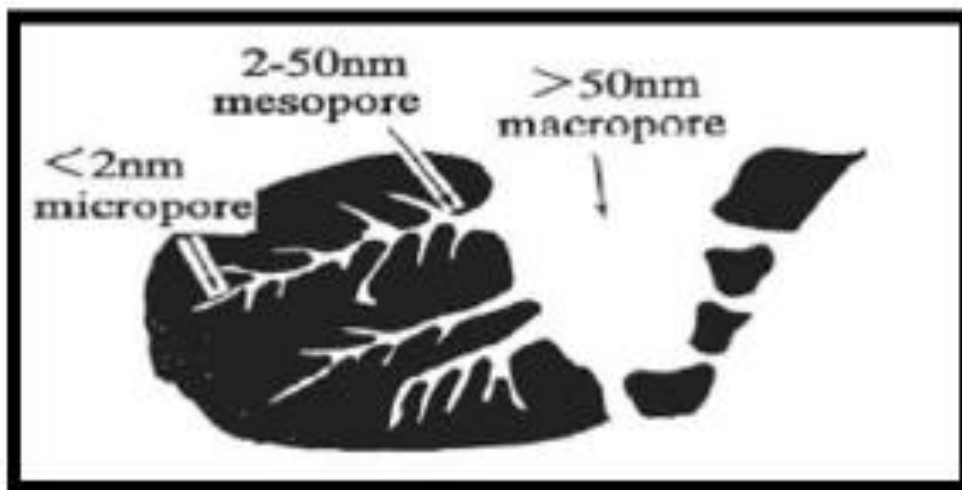


Figure.I.1: Représentation schématique des différents types de pores [18].

I.1.4. Utilisations spécifiques du carbone activé:

Les carbones activés sont utilisés dans la purification des gaz (atmosphère confinée) ou les liquides alimentaires (huiles, sucres, eau potable). En effet, ils sont déjà utilisés couramment dans le traitement des gaz à grande échelle notamment pour capter du CO_2 dans le contexte de production de l'hydrogène pur. Il présente une bonne absorptivité du CO_2 , une absorptivité relativement faible du CO , de N_2 et O_2 et très faible pour H_2 [19].

En principe, le carbone activé est un agent décolorant, désodorisant. Il peut aussi être utilisé pour extraire l'éthylène des installations de stockage de fruits.

Le carbone activé a aussi de nombreuses autres applications pour fixer les pesticides, dans les masques à gaz, dans les dispositifs de contrôle de pollutions tels que les convertisseurs catalytiques et la désulfuration de gaz de cheminée. Le carbone activé peut être utilisé comme adsorbant pour l'extraction des matières toxiques de l'eau (ions métalliques, substances organiques, etc.), et de l'air (SO_2 , NO , Cl_2 etc.) et utilisé dans l'industrie minière pour la récupération de l'or des solutions appauvries [20].

I.2. L'Adsorption:

I.2.1. Introduction:

Le terme d'adsorption a été introduit pour la première fois par KAYSER en 1881, pour décrire un phénomène de condensation de gaz sur une surface solide, phénomène découvert plutôt par FANTANE et SCHEELS vers 1711. Par contre, l'utilisation et la mise en œuvre du

processus d'adsorption sont bien plus anciennes [21]. L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) appelée adsorbat vers une phase solide appelée adsorbant d'une manière plus ou moins réversible. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat [22].

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou l'augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat [23].

Il y a plus de deux mille ans, le charbon de bois est employé pour l'élimination du goût et des odeurs d'une eau. En effet, l'adsorption sur carbones activés présente de nombreux avantages elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations.

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

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible[24].

I.2.2. Le mécanisme d'adsorption:

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant. Ce processus se déroule en trois étapes (Figure.I.2).

1- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide .

2- Diffusion interne: les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.

3- Réaction d'adsorption: elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide [25]. La figure suivant représente Le mécanisme d'adsorption.

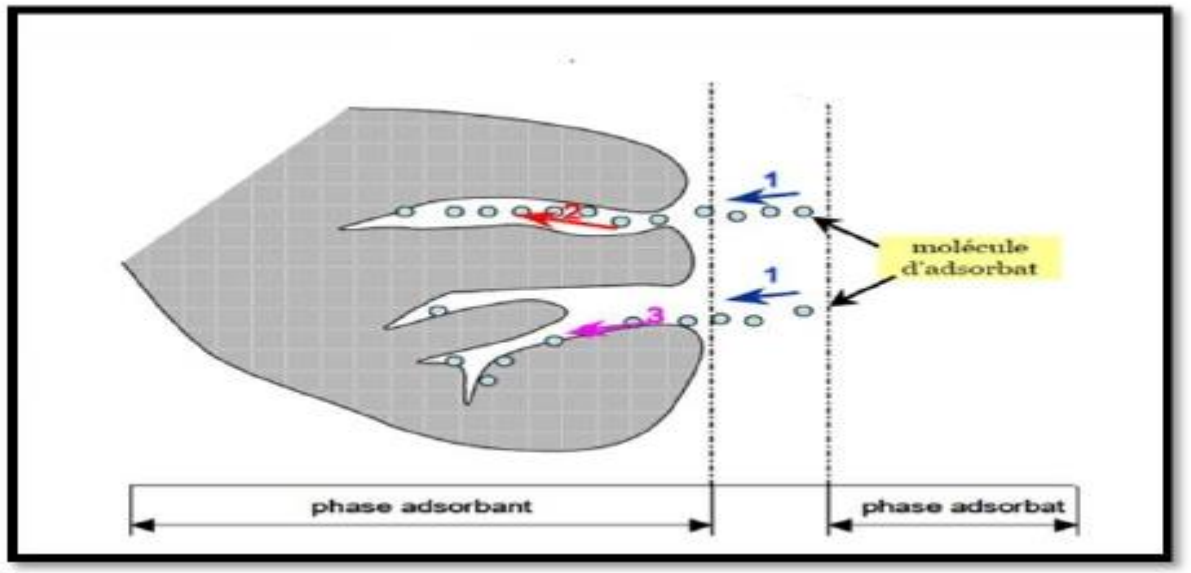


Figure.I.2: Le mécanisme d'adsorption [25].

I.2.3. Types d'adsorption:

L'adsorption ne se limite pas sur les surfaces solides, mais elle peut se produire aussi sur les surfaces des liquides. Ce phénomène joue un rôle très important dans la stabilité des états de dispersion d'autres phases (mousses, émulsions et colloïdes...).

La surface d'un liquide est homogène par nature, mais sa forme est facilement modifiable. La résistance qu'elle oppose est une mesure de tension superficielle du liquide. La présence d'un film adsorbé provoque une modification de cette tension superficielle.

Plusieurs facteurs sont pris en compte dans le phénomène d'adsorption telle la nature du milieu environnant, le type d'adsorbant, le temps de contact, la nature et la concentration de l'adsorbant ainsi que la température. De ce fait, on distingue deux types d'adsorption: l'adsorption physique et l'adsorption chimique [27].

I.2.3.1. L'adsorption physique:

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [28]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible [29].

C'est aussi un processus réversible et rapide qui ne s'accompagne d'aucune modification de la molécule adsorbée (son identité est conservée), qui se produit aux basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus [30].

I.2.3.2. L'adsorption chimique:

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption les molécules directement liées au solide. L'équilibre d'adsorption est atteint très lentement entre la phase adsorbée et le milieu fluide. L'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la quantité de matière adsorbée [28].

La chaleur d'adsorption relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [31].

I.2.4. Spécifique d'un adsorbant:

Par définition la surface spécifique ou aire massique d'un adsorbant est une surface par unité de masse (exprimée en m^2/g) qui dépend de la porosité. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption monocouche « Q_m » de l'adsorbant pour un adsorbat donné de surface connue et acceptable. La surface spécifique comprend la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant.

La surface microporeuse S_{micro} représentée par les parois des micropores peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle est reliée au volume du pore W_0 et au diamètre du pore L par une simple relation géométrique.

$$S_{\text{micro}} (\text{m}^2/\text{g}) = 2,103 W_0 (\text{cm}^3/\text{g}) / L (\text{nm})$$

La surface externe S_{ext} qui comprend les parois des mésopores et des macropores ainsi que la surface des feuillets aromatiques varie entre 10 et 200 (m^2/g) environ. La surface développée par le carbone activé est énorme, un gramme de carbone activé à une surface spécifique comprise entre 400 et 2500 m^2 , il est hydrophobe. L'adsorption des gaz utilise les pores de 1 à 2 nm, alors que l'adsorption des liquides utilise les pores de 2 à 10 nm [32].

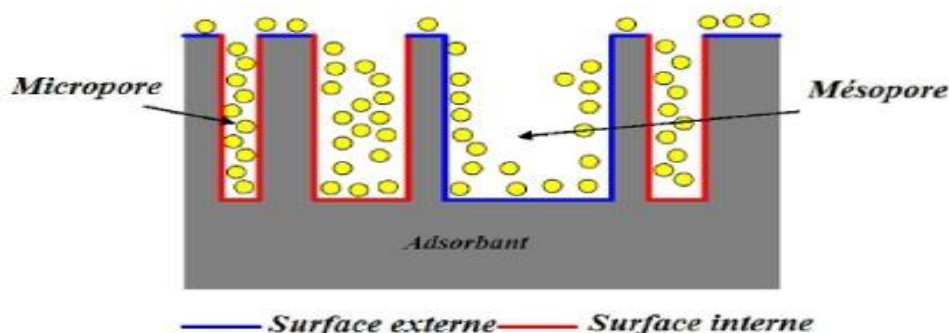


Figure I.3: Représentation schématique de la surface interne et externe d'une carbone activé.

I.2.5. Classification des isothermes:

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par les isothermes d'équilibre dont le but est d'indiquer la relation entre la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (C_e) et la quantité adsorbée sur la surface (Q_e) [33].

Proposé des modèles d'adsorption en phase liquide. Quatre principales classes sont à distinguer. Elles sont nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition constante). La Figure.I.4 illustre la forme de chaque type d'isothermes. Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses.

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 est prise en considération le cas par exemple 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 [34].

I.2.5.1. L'isotherme de classe C:

La forme « C » dite de « partition constante » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. Le type C, montre une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration [35].

I.2.5.2. L'isotherme de classe L:

La forme « L », dite de « Langmuir » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand ce tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Le type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il est la plus commune et est identifiée par la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant [35].

I.2.5.3. L'isotherme de classe H :

La forme « H », dite de « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide. Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique.

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des carbones activés [35].

I.2.5.4. L'isotherme de classe S :

La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface [35].

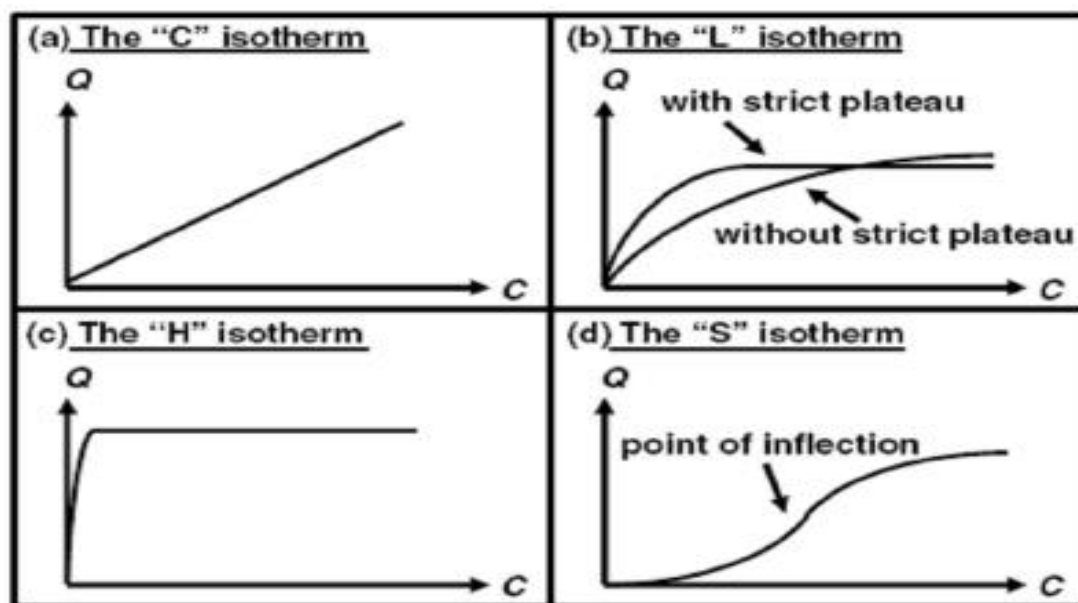


Figure I.4 :Classification des allures de l'isotherme d'équilibre d'adsorption selon leur allure.

I.2.6. Paramètre influençant l'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [36].

I.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption:

Dans un système solide-liquide l'adsorption est le résultat d'un déplacement (un transfert) des molécules de solutés présentes dans la solution suivi de leur accumulation à la surface du solide [37].

La masse de soluté adsorbé se mesure par la relation:

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

X: la masse de soluté adsorbée (mg).

C₀: la concentration initiale en soluté dans la solution (mg. L⁻¹).

C_e: la concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg. L⁻¹).

V: le volume de solution (L).

La quantité adsorbée Q_t (mg .g⁻¹) est donnée par la relation suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_e) V / m$$

m : est la masse d'adsorbant (g) à l'équilibre, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide qui peut être modélisée. En effet de nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nommé isothermes d'adsorption [38].

Il existe une multitude de modèles dans la littérature citons par exemple, le modèle de Langmuir, de Freundlich, Doubinin-Redushkevich(DR) et Timkin.

I.2.7.1. Modèle de Freundlich :

Les isothermes concaves sont les plus fréquentes. Le premier modèle utilisé dit de Freundlich était empirique basé sur la relation entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide Q_e et la concentration de composé restant en solution C_e. Cette équation est aisément linéarisable [39].

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation :

$$Q_e = K_f (C_e)^{1/n}$$

Tel que:

K_f et n : constantes caractéristiques.

K_f (mg.g⁻¹) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

1/n : indique l'intensité de la réaction ou hétérogénéité de la surface.

Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes:

- Adsorption en multicouche.
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène.
- Pas de capacité maximale d'adsorption.

- Interaction adsorbant- adsorbat prise en compte.
- Limitation en milieu dilué; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations.
- Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :

$$\text{Log } Q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant $\log Q_e$ en fonction de $\log C_e$, l'ordonnée à l'origine représente $\log K_f$ et la pente $(1/n)$. La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants :

- $1/n = 1$ l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L. (ou de type H pour des valeurs plus faibles, H est un cas extrême du type L) [40].

I.2.7.2. Modèle de Langmuir:

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place [40].

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins [41].

Le physicien américain Irving Langmuir (1881-1957) élabore un modèle isotherme basé sur quatre hypothèses:

- L'adsorption est réversible, donc essentiellement physique, et conduit à un équilibre dynamique entre l'espèce libre et les sites occupés.
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents.
- L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.
- La surface du solide est uniforme, c'est-à-dire parfaitement plate à l'échelle microscopique.

D'après Langmuir, le phénomène d'adsorption est considéré comme un processus dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté. L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$Q = Q_m K C_e / (1 + K C_e)$$

Avec :

Q : la quantité adsorbée est liée à la capacité maximale ;

Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg. g^{-1}) et qui correspond à la formation d'une monocouche ;

K : la constante de l'équilibre d'adsorption (L.mg^{-1}).

C_e : la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg. L^{-1}).

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$1/Q = (1/Q_m K.C_e) + 1/Q_m$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $(1/Q_m K)$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$ ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre Q_m et K. On peut également déduire Q_m à partir de la courbe expérimentale représentée par $Q = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation [42].

I.2.8. Modélisation (ordre cinétique de l'adsorption):

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [43,44].

La quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$Q_t = (C_0 - C_t)V/m$$

Ou : Q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant, C_0 et C_t : sont

respectivement les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg. L^{-1}) ; V : le volume de la solution (L) ; m : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

I.2.8.1. Modèle du pseudo – premier ordre:

Pour le modèle de premier ordre la constante de vitesse k_1 est donnée par l'équation suivante:

$$dQ_t / dt = k_1 (Q_e - Q_t).$$

Dont la forme linéaire est donnée par l'équation:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 / 2.303) t$$

Avec : Q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg. g^{-1}).

t: le temps de contact (min) ; k_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour l'équation de pseudo-premier ordre. [46].

I.2.8.2. Modèle de pseudo – deuxième ordre:

Pour le modèle de pseudo – deuxième la constante de vitesse k_2 est donnée par l'équation suivante:

$$dQ_t / dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2$$

La linéarisation de cette équation donne:

$$t/Q_t = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e) t$$

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo- second ordre.

Q_e : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg. g^{-1}).

Q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg. g^{-1}) par le matériau à l'instant t.

h: qui correspond à $k_2 Q_e^2$, est la vitesse initiale d'adsorption.

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $(1/k_2 Q_e^2)$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation Q_e sont déduits de la droite $t/Q_t = f(t)$.

I.2.8.3. Diffusion intraparticule:

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris pore diffusion model (PDM)) [86]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et la vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$Q_t = k_p t^{1/2} + I$$

k_p : constante de la vitesse de diffusion ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1/2}$)

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle [46].

I.3. Les colorants:

I.3.1. Introduction:

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.)

On distingue deux grandes familles de colorants: les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique [47].

I.3.2. Origine des colorants:

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ocre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [48].

I.3.3. Les colorants synthétiques:

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: autochromes [49].

-Les colorants azoïques:

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$, on nomme «azoïques» les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N = N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N = N-$). L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bath chrome). Le plus simple des colorants azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé.

Les colorants azoïques sont transformés par certaines variétés de microorganismes, incluant des bactéries (aérobies et anaérobies) et des champignons. Ces derniers ont généralement des croissances et des cinétiques de décoloration lentes, ce qui limite leurs performances vis-à-vis de ces colorants [47].

I.3.4. Classification des colorants:

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [50].

I.3.4.1. Classification chimique:

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I.1).

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et autochromes, classés par intensité croissante.

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

I.3.4.2. Classification tinctoriale:

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. 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 [47].

I.3.4.2.1. Les colorants acides ou anioniques:

Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide[47].

I.3.4.2.2. Les colorants basiques ou cationiques:

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

I.3.5. Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I.3.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs, ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [51]. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme.

Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [52].

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [53].

I.3.5.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [54].

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement.
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement.
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg. L⁻¹.
- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique, est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyne Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan (3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [55].

I.3.5.3. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées [56].

I.4. Caractérisation chimique (chimie de surface)

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.4.1. Détermination du pH point de charge nulle (pH_{PZC}):

Le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre [60]. Si à la fois le charbon et la molécule sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée [61].

Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{PZC} est d'utiliser la méthode de dérive du pH [73] qui consiste à placer 50 cm³ de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15g d'échantillon de charbon à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH_{final} est alors déterminé.

Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$. Une méthode alternative plus précise consiste à utiliser des titrages massiques [60].

I.4.2. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm:

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface.

Entartion 0,1 M et de HCl, respectivement pour la détermination des fonctions acides et basiques de surface. La solution est agitée pendant 4 jours à une vitesse constante 200 tr/min à la température ambiante et puis centrifugé. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10 ml de filtrat au moyen d'une solution de HCl ou de NaOH de concentration 0,1 M [62], en

présence de deux gouttes de phénolphtaléine comme indicateur de couleur [63]. Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Les résultats sont exprimés en mmol.g⁻¹ de matériau. Mentionné ci-dessous montre l'ensemble des résultats expérimentaux de pH_{pzc} et des fonctions de surface.

I.5. Caractérisation texturale:

I.5.1. Indice d'iode:

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide, donnant une indication sur la microporosité des carbones activés et leur capacité d'adsorption. Les adsorbants ont été caractérisés par la mesure de leur indice d'iode (mg. g⁻¹) en utilisant une solution standard d'iode. L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à concentration résiduelle de 0,02 N a été déterminé par iodométrie.

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode.

L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques:



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



I.5.2. L'indice de bleu de méthylène (BM):

L'indice de BM permet d'évaluer les mésopores et les macropores, ce qui est synonyme d'une forte capacité d'adsorption de grosses molécules. Il est défini comme étant le volume, en millilitre (mL), de la solution standard de Bleu de Méthylène décolorée par 0,1g de carbone activé anhydre. La méthode utilisée pour déterminer l'indice de BM est celle du Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique.

Chapitre II

**Préparation des carbones activés par
activation phosphorique et
caractérisation de la chimie de surface
et de la texture poreuse**

II.1. Fabrication des carbones activés:

II.1.1. Préparation de la biomasse :

Des coquille d'amande amère, obtenus est collectée en mars 2019 dans les montagnes de Maadid de la région de M'sila (Algérie), ont été utilisés comme matière première pour la production de carbone activé. Cette matière première a été broyées par frottement à l'aide de broyeurs à boulets dans un machine mortier puis tamisée dans un tamis à diamètre 800 μ m. En suite, elle a été lavée plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles), la biomasse à été séchée à température ambiante puis elle est introduite dans une étuve préchauffée à 60 °C pendant à 7 h.

II.1.2. Activation thermochimique (imprégnation par H_3PO_4 et pyrolyse):

L'activation est réalisée chimiquement par un agent déshydratant qui est l'acide phosphorique (H_3PO_4) en solution aqueuse.

Dans quatre béchers de 250 mL, on introduit 20g de coque broyée et on ajoute 50ml de solution d'acide à différents rapports d'imprégnation 30%,60%,100%,150% (Les échantillons respectivement dénommés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150). Le mélange est agité pendant 5 min par un agitateur magnétique puis on le laisse à température ambiante pour une durée de 24h. Ce dernier est séché dans une étuve à 110°C pendant 6 heures. Le matériau obtenu est placé dans un four à moufle programmable à une température d'activation de 450 °C pendant 1h à une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹.

Les résidus d'acide phosphorique dans le carbone activé sont éliminés par lavage avec de l'eau distillée bouillante à 100 °C dans un entonnoir de verre frittée. Le lavage est effectué jusqu'à ce que les ions phosphate ne soient pas détectés dans l'eau par un test au nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ (0,1M). Après séchage à 110 °C pendant 3 h, les matériaux finaux ont été ensuite broyés et tamisés pour obtenir des particules de diamètre < 90 μ m.

II.2. Caractérisation des carbones activés :

II.2.1. Rendement de la production et perte de masse (« burn-off ») lors du traitement thermique d'activation :

Le rendement de synthèse des carbones activés est défini comme le rapport de la masse du carbone activé obtenu (W1) à celui du précurseur de la coque d'amande sec (W0):

$\text{Rendement \%} = (W1 / W0) \times 100$. Le « burn-off » représente la perte de masse du précurseur de la coque d'amande imprégné par l'acide orthophosphorique due au traitement thermique à l'étape d'activation.

Les rendements obtenus par le processus d'activation (Tableau II.1) sont plus élevés que ceux obtenus par l'activation de déchets agricoles par l'acide orthophosphorique à 450°C. Les rendements d'activation des carbones activés fabriqués sont situés dans la gamme 47,695 – 65,40 % (Tableau II.1). Ces rendements indiquent que la décomposition du précurseur de coque d'amande est plus importante suite à l'augmentation du rapport d'imprégnation en acide (Xp).

Les pertes de masse « burn-off » dues au traitement thermique à 450 °C (tableauII.1) sont dans l'intervalle (34,60 – 52,305%) et diminuent progressivement avec l'augmentation du rapport d'imprégnation (TableauII.1; FigureII.1).

Tableau II.1 : Rendement de production et perte de masse « Burn-off » de l'activation chimique des CAPs en fonction du rapport d'imprégnation en acide phosphorique..

Rapport d'imprégnation de H₃PO₄ X_P (en poids %)	Rendement de production de carbones activés (%)	Perte de masse « Burn-off % »
CAP30	47,69	52,30
CAP60	54,30	45,70
CAP100	60	40
CAP150	65,40	34,60

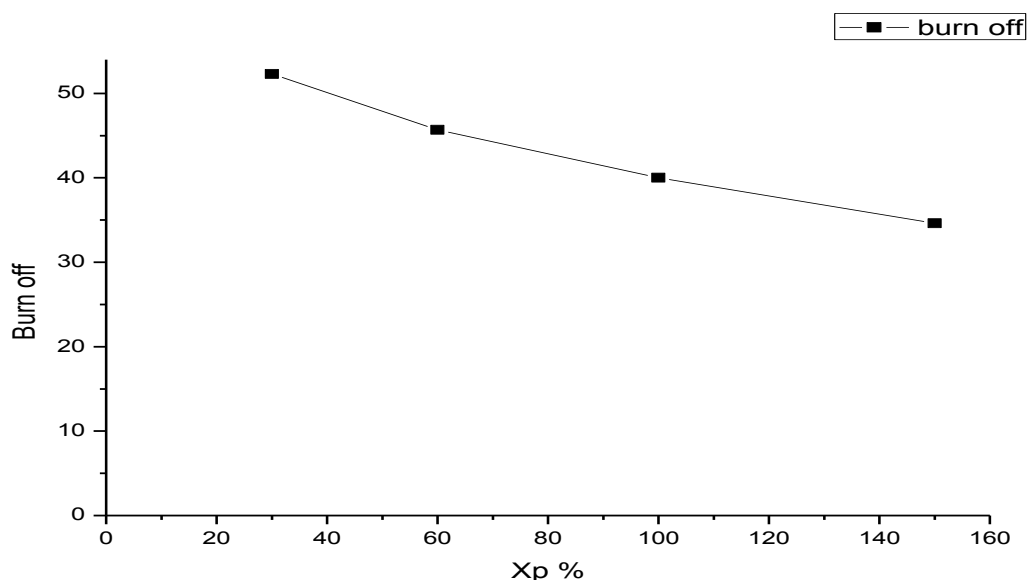


Figure.II.1: Variation de « burn-off » en fonction du rapport d'imprégnation en acide phosphorique.

II.3. Caractérisation chimique :

II.3.1. Détermination de pH des carbones activés:

Le pH de chaque carbone activé a été mesuré dans une suspension d'eau distillée de 12,5 mL et de 0,25g d'adsorbant après agitation pendant 24 h puis chauffage à (90 °C) et refroidissement à la température ambiante. Le pH des carbones activés (CAPs) obtenus sont reportés dans le Tableau .II.

Les valeurs du pH des carbones activés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 sont fortement acides (tableau), les pH des carbones activés de rapports d'imprégnation les plus élevés (CAP100 et CAP150) sont très semblables et autour de 3,50.

II.3.2. Valeurs de pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) des carbones activés:

Nous avons utilisé la méthode de dérive du pH pour déterminer le pH_{PZC} de l'ensemble des carbones actifs étudiés [114] qui consiste à placer 50 ml de solution de NaCl(0,01 M) à chaque fois dans six béchers de 100 mL fermés puis on ajuste le pH initial à différents valeurs comprises entre 2 et 12 par addition de solution de NaOH ou HCl à concentration (0,1 et 1 M) à l'aide d'un pH-mètre de marque (HANNA pH210). On ajoute ensuite, à chaque bécher 0,15 g

d'échantillon de carbone activé à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à 20 °C, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé.

Nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition du carbone activé) en fonction du pH initial ajusté. Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} en fonction de $pH_{initial}$ intercepte la ligne droite $pH_{final} = pH_{initial}$. La figure, montre la courbe pH_{final} en fonction de $pH_{initial}$ pour chaque échantillon de carbone activé à partir duquel les pH_{PZC} sont déduits. Le pH_{PZC} des carbones activés (CAPs) obtenus sont reportés dans le Tableau.II.2.

Les valeurs de pH_{PZC} de CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 sont respectivement 3,30 ; 3,43 ; 3,56 et 3,77. La valeur du pH_{PZC} pour CAP150 (3,77) est plus élevé par rapport à d'autres CAPs préparés, peut être attribuée à l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique à un certain niveau qui augmente la teneur des groupes fonctionnels basiques totaux sur la surface.

La Figure.II.2, montre la courbe pH_{final} en fonction de $pH_{initial}$ pour chaque échantillon de carbone activé à partir duquel les pH_{PZC} sont déduites. Le pH_{PZC} des carbones activés CAPs obtenus sont reportes dans le Tableau. II.1.

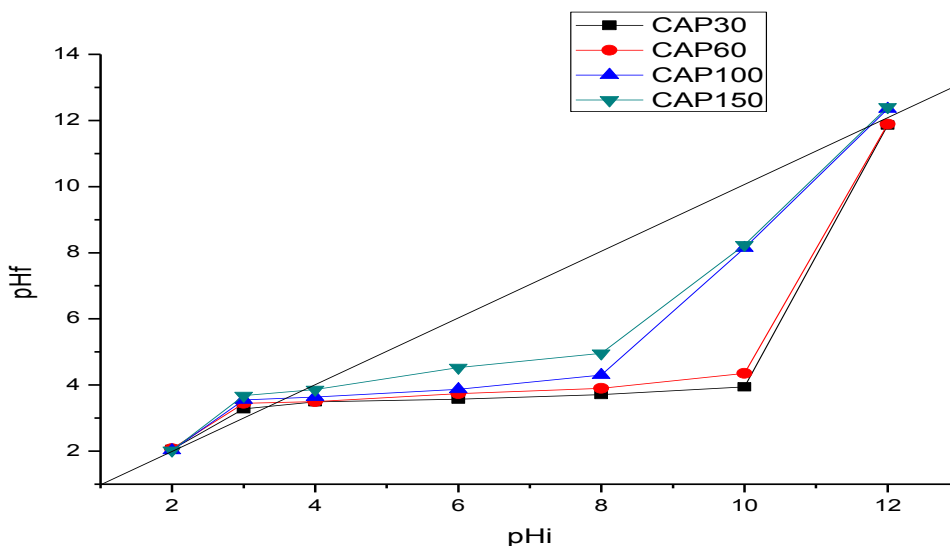


Figure.II.2: évolution du pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$.

II.3.3. La neutralisation (titrage de Boehm):

Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité (basicité) totale d'un matériau adsorbant, correspond respectivement aux groupements fonctionnels acides et basiques. Les résultats sont exprimés en $\text{eq}\cdot\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de matériau. Le tableau mentionné ci-dessous montre l'ensemble des résultats expérimentaux des fonctions de surface.

Le protocole expérimental se présente comme suit: des échantillons de matériau du carbone activé (0,15 g) ont été mis en contact avec 50 ml de solution du NaOH (0,1M), et de HCl (0,1M), respectivement pour la détermination des fonctions acides et basiques de surface. Le mélange est agité pendant 48h à une vitesse constante 200 tr/min à la température ambiante. A la fin de cette période, les suspensions sont filtrées sur des filtres de papier Whatman N°1. La teneur de base ou d'acide a été déterminée par un dosage en retour sur 10 ml de filtrat au moyen d'une solution de HCl ou NaOH de concentration 0,1M, en présence de deux gouttes de phénolphthaléine comme indicateur de couleur. Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité (basicité) totale d'un matériau adsorbant CAP_s.

Les résultats au tableau montrent que les CAP_s(CAP60 et CAP100) possèdent généralement des concentrations les plus importantes en fonctions acides. En revanche, les CAP_s(CAP30 et CAP150) possèdent généralement des concentrations les plus importantes en fonctions basiques. Le carbone activé CAP60 est le moins riche à la fois en fonctions acides et basiques ($\text{eq}\cdot\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

Tableau. II.2 : Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés.

L'échantillon	CAP 30	CAP 60	CAP100	CAP 150
Groupes basiques ($\text{eq}\cdot\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,0086	0,0026	0,0043	0,0075
Groupes acides ($\text{eq}\cdot\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,00533	0,004	0,0053	0,0073
pH _{pzc}	3,30	3,43	3,56	3,77
pH	3,10	3,37	3,50	3,50

II.4.Détermination de l'indice d'iode :

L'indice d'iode, exprimé en (mg.g^{-1}) est la quantité d'iode (en mg) adsorbée par 1 g de carbone activé dans une solution aqueuse de I_2 de normalité 0,02 N. Il caractérise les zones accessibles à toute particule de taille inférieure ou égale à celle de la molécule I_2 .

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque carbone activé, il faut :

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

II.4.1. Préparation des solutions:

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 40 g d'iodure de potassium cristallisé et on dissout dans une quantité d'eau, la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0,1N on introduit 24,82g de ce sel dans une fiole jaugée à 1 litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

II.4.2. L'expérimentale de la méthode du travail:

Peser 0,2g de chaque échantillon CAP qui a été séché auparavant à 110°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans des béchers de 100 ml , ajouter 10 ml de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 1 min, laisser refroidir à température ambiante, transposer 50 ml de la solution d'iode dans un bécher, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 1 min, filtrer, ensuite écarter les 25ml du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Mettre 25ml du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, titrer avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 ml d'amidon fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne incolore, noter le volume V_2 et finalement calculer la molarité du filtrat à partir de l'équation suivante:

$$I_{I_2} = (V_1 - V_2) \cdot N \cdot 126,93 / m$$

($V_1 - V_2$): différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (mL de thiosulfate de sodium 0,1N).

N: la normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol.L^{-1}).

126,9: la masse atomique d'iode.

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

Le résultat de la détermination de l'indice d'iode se trouve dans le Tableau II.3.

II.5.Détermination de l'indice de bleu de méthylène (BM):

Nous avons d'abord déterminé la concentration de la solution standard de BM utilisée dans cette étude par colorimétrie et en utilisant une courbe d'étalonnage.

La formule moléculaire du Bleu de Méthylène (BM) est ($\text{C}_{16} \text{H}_{18} \text{Cl N}_3 \text{S}$), dans un bécher de 250mL, on mélange 100 mg de poudre sèche de chaque carbone activé avec 25mL de la solution standard (BM a 1200 mg/L) dans un bêcherait on porte le mélange sous agitation magnétique pendant 30 min. Après filtration, on mesure la concentration résiduaire de BM par un spectromètre UV-Visible à la longueur d'onde, $\lambda = 664\text{nm}$ on utilisant la courbe d'étalonnage établi (Figure.II.3).

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant et calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C_e . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) V / m$$

C_0 : la concentration initiale de colorant (mg.g^{-1}).

C_e : la concentration à l'équilibre de colorant (mg.g^{-1}).

V: le volume de la solution de colorant (L).

m: la masse du carbone activé utilisée.

La S_{BM} est calculée à partir de l'équation ci-dessous, ou Q_m est la quantité maximale de BM adsorbée, cette dernière permet l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM (S_{BM}):

$$S_{BM} = (Q_{m,BM} \cdot A_m \cdot 6,023 \cdot 10^{23}) / M_{BM}$$

M_{BM} : la masse molaire de BM (319,85g/mol)

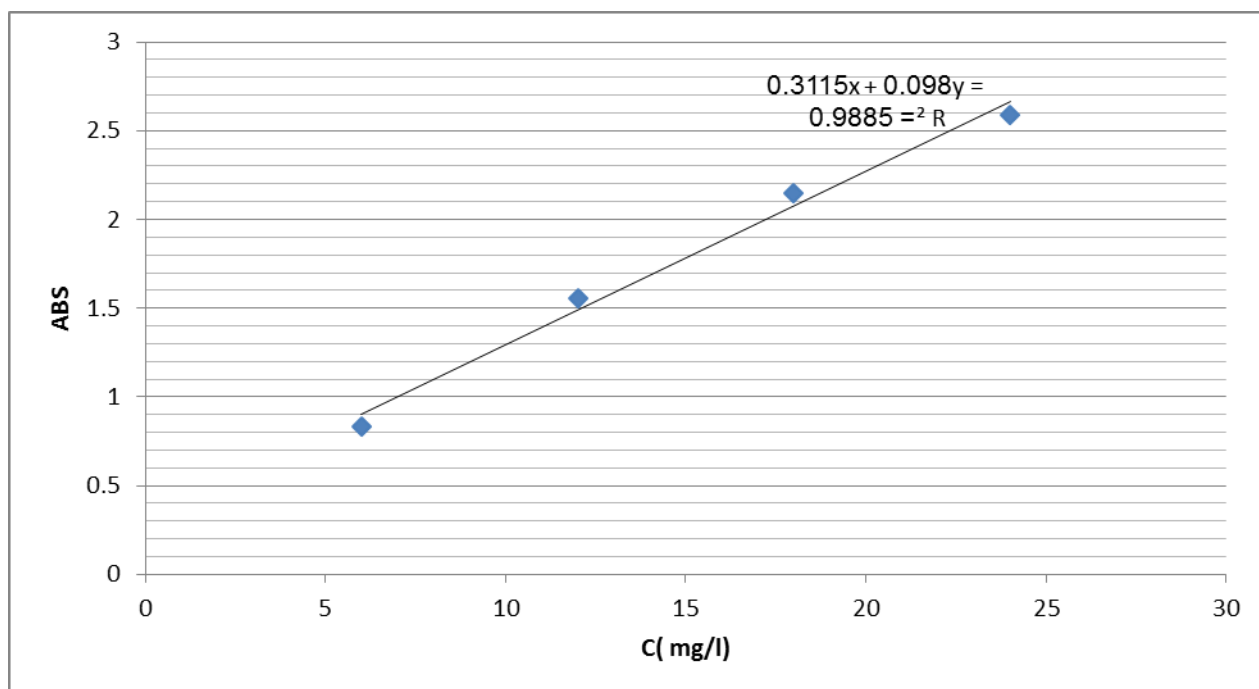


Figure.II.3: la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène (BM).

Tableau II.3: Caractérisations texturale des carbones activés.

Carbones activés CAPs	Caractérisation par BM		Indice d'iode (mg.g ⁻¹)
	$Q_{m,BM}(mg.g^{-1})$	Aire de la surface $S_{BM}(m^2.g^{-1})$	
CAP 30	218,986	536,076	533,106
CAP 60	220,438	539,630	552,145
CAP 100	222,238	544,036	571,185
CAP 150	224,774	550,246	609,264

Les résultats qui obtenus sur nos différents carbones activés, à la détermination de l'indice d'iode sont rassemblés dans le Tableau.II.3.

Il a constaté que l'indice d'iode augmente avec le rapport d'imprégnation des CAPs que nous avons préparé, le CAP préparé à partir des coques d'amande par activation avec H_3PO_4 à 150% qui a développé la plus grande capacité d'adsorption de I_2 (609,264 mg/g), corresponde à la surface microporeuse.

De manière générale, la quantité d'adsorption de BM, développée par les carbones activés obtenus par activation avec H_3PO_4 , augmente avec l'augmentation de rapport d'imprégnation;

la valeur maximale est obtenue pour CAP150 (Tableau.II.3).

Il est rapporté que l'indice du Bleu de Méthylène est un paramètre qui permet d'évaluer les mésopores et ou les macropores nécessaires pour l'adsorption des molécules de taille moyenne. Dans le cas de l'activation par H_3PO_4 , la surface de BM (S_{BM}) augmente lorsque le rapport d'imprégnation augmente (Tableau.II.3).

II.6. Etude par spectroscopie infrarouge (IR TF):

Des études par spectroscopie infrarouge (en transmission) des carbones activés ont été effectuées sur un spectromètre IR TF à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1}).

Les spectres infrarouges des carbones activés CAPs sont représentés sur la Figure.II.4.

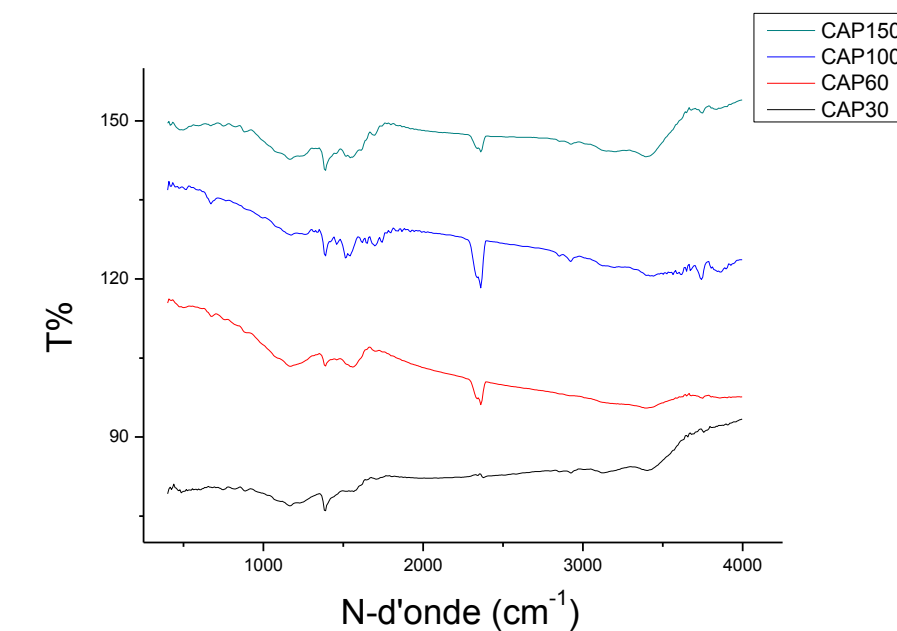


Figure.II.4: Spectres de IR TF de carbones activés (CAP_s).

Les spectres infrarouges des carbones activés (CAP_s) sont représentés sur la Figure.II.4.

Les bandes les plus intenses sont reportées dans le Tableau II.4. La large bande d'absorption à 3600 –3300 cm^{-1} avec un maximum vers 3434,93 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles (de carboxyles, phénols ou alcools).

Une autre large bande à 3122,37 cm^{-1} est observée dans les CAPs obtenus aux faibles teneurs en H_3PO_4 (CAP30). Cette large bande attribuée aux vibrations de déformation de N-H (en amide) disparaît sur les spectres IR TF des autres carbones activés.

Les spectres de IR TF des carbones activés CAP100et CAP150 montrent une bande d'absorption à $2924,41\text{ cm}^{-1}$ résultant principalement des vibrations d'élongation des C–H aliphatiques, dans les groupes méthoxyls aromatiques. Cette bande est beaucoup moins intense (presque indétectable) pour les carbones activés issus des faibles taux d'imprégnation (CAP30 et CAP60).

Les deux bandes à $882, 88$ et 746 cm^{-1} sont dues au mode de déformation hors du plan de C–H dans des cycles aromatiques différemment substitués.

La petite bande vers 1700 cm^{-1} est habituellement attribuée aux vibrations (élongation) C=O des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques. L'intensité de cette bande augmente au fur et à mesure que le rapport d'acide phosphorique croît, en accord avec les résultats des titrages de « Boehm » pour les carbones activés fabriquée par des rapports d'imprégnations les plus élevés (Tableau. II.2).

La bande des vibrations de déformation de O–H est observée à 1390 cm^{-1} dans les carbones activés (CAPs) et elle augmente avec l'augmentation du rapport d'imprégnation comme prévu par l'augmentation du caractère acide observée précédemment par la mesure de pH, pH_{pzc} et les titrages de « Boehm ».

Les bandes vers $1517,88$; $1549,13$ et $1559,55\text{ cm}^{-1}$ respectivement sont habituellement attribuées à la déformation dans le plan.

La grande bande vers 1695 cm^{-1} attribuée à l'élongation de déformation dans le plan de la liaison C=N.

L'intensité de cette bande forte à CAP100 et diminue à outre CAP_s (CAP60, CAP150 et CAP30) respectivement.

Tableau II.4: Bandes infrarouges observées dans les spectres IR TF des CAP_S.

Position de bande (cm⁻¹)	Attribution
746 ; 882,33	C-H ; déformation hors du plan
1163,64	C-C ;élongation (alcane)
1390	CH ₃ ; déformation dans le plan symétrique
1455,36	CH ₂ ; déformation dans le plan (cisaillement)
1517,88	N-H ; déformation dans le plan amine secondaire
1549,13	N-H ; déformation dans le plan amine secondaire
1559,55	N-H ; déformation dans le plan amine secondaire
1695	C=N ;élongation
1700	C=O ;élongation
2924,40	C-H ;élongation
3122,37	N-H ;élongation
3403,67	N-H ; élongation
3434,93	O-H ; phénolique ou alcool

Chapitre III

**Adsorption de colorant méthylorange
sur les carbones activés étudiés**

III.1. Caractéristiques de méthylorange:

Le méthylorange (MO) est un indicateur coloré utilisé surtout pour l'impression de la coloration des textiles. Ce composé a pour nom chimique : 4-diméthylaminoazobenzène-4-sulfate.

Il possède au niveau des atomes d'azote deux sites de protonation.

Tableau III.1: Propriété physique- chimique du méthylorange

Produit	Symbole	Formule	Masse moléculaire (g /mol)	$\lambda_{\max}$ (nm)
Méthyle Orange	MO	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	327,34	465

III.2.Préparation des solutions du colorant méthylorange:

Les solutions du colorant méthylorange ont été préparées en utilisant de l'eau distillée. Nous avons préparé des volumes importants (1 L) de solution mère de colorant à une concentration de ($1g.L^{-1}$), ces solutions mères sont agitées avant leur utilisation. Les solutions de faibles concentrations (filles) ont été préparées à partir d'une solution mère.

III.2.1. Établissement de la courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage du méthylorange a été obtenue en utilisant des solutions de concentration en méthylorange entre (10 à $100 mg.L^{-1}$).

Les données expérimentales rapportées dans la Figure II.1, indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,998$.

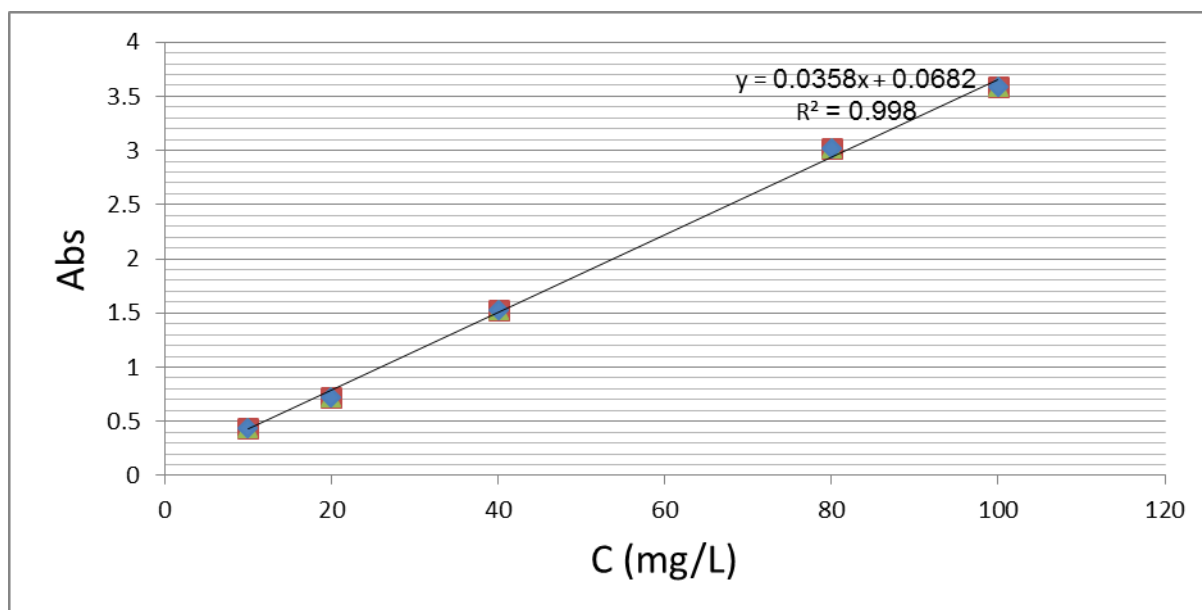


Figure.III.1: Courbe d'étalonnage de méthylorange.

III.2.2.protocole expérimental d'adsorption:

Une solution mère de MO avec une concentration de 1000 mg.L^{-1} a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de MO avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du Méthylorange a été étudiée sur les CAPs.

Des études d'adsorption ont été réalisées avec 50 mg de chaque carbone activé introduit dans 50mL de solution de MO avec différente concentration initiale dans la gamme $1,5\text{--}600 \text{ mg.L}^{-1}$. Le pH des solutions a été ajusté à $\text{pH} = 4$, en utilisant des solutions d'acide nitrique ($0,1$ et 1 mol.L^{-1}) ou de l'hydroxyde de sodium ($0,1$ et 1 mol.L^{-1}) selon le cas. L'adsorption du MO sur les matériaux a été réalisée à une température ambiante et à une agitation de 200 t/mn. Après filtration, les concentrations à l'équilibre de MO ont été déterminées par spectrophotométrie à 465nm (SHIMADZU UV-2401PC).

La quantité du colorant adsorbée par gramme de carbone activé Q_t a été calculée comme suite :

$$Q_t = [(C_0 - C_t) \cdot V] / m$$

Q_t : la quantité du colorant adsorbée (mg. g^{-1}).

C_0 : la concentration initiale en colorant (mg.L^{-1}).

C_t : la concentration résiduelle en colorant (mg.L^{-1}).

V : le volume de la solution (L).

m : la masse de la adsorbant (g).

III.3. Étude de l'influence des quelques paramètres d'adsorption de méthylorange sur les carbones activés:

Le processus d'adsorption du soluté par un solide est un phénomène très complexe dont la cinétique d'adsorption est fortement influencé par des paramètres liés à l'état du solide et aux conditions physicochimiques dans lesquelles l'adsorption est réalisée. Parmi ces paramètres, nous avons étudié l'influence du temps de contact, la concentration initiale du méthylorange, le pH du milieu réactionnel.

III.3.1. Influence de temps de contact sur l'adsorption du méthylorange:

L'effet de temps de contact a été conduit dans le dispositif expérimental décrit précédemment. L'étude de l'adsorption du méthylorange sur le carbone activé implique la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption pour les CAPs (CAP30, CAP60, CAP100, et CAP150). Les expériences d'adsorption pour évaluer l'effet de temps de contact sur l'adsorption du méthylorange sur les CAPs fabriqués ont été réalisées sur des solutions de méthylorange de concentration 500 mg.L^{-1} à $\text{pH}=4$, pour une durée de temps allant de 5 à 180 min à une température ambiante. La détermination du temps de contact, correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour chaque CAP.

La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption pouvant se produire. Les résultats sont présentés dans la Figure.III.2.

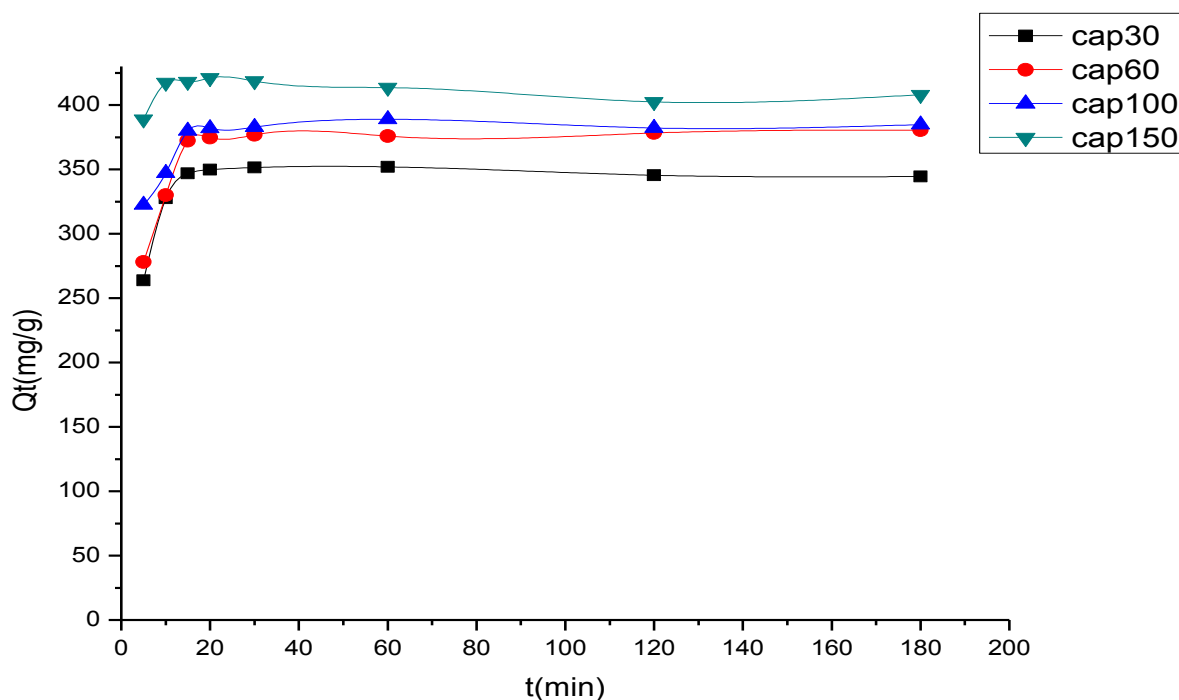


Figure.III.2: Cinétique de l'adsorption du méthylorange sur les CAP_s.

Les figures des graphes représentant les cinétiques d'adsorption de méthylorange (MO) sur les CAPs montrent clairement qu'une augmentation du temps de contact entraîne une amélioration de l'élimination du colorant par les quatre adsorbants. On remarque aussi que ces courbes possèdent la forme des courbes de saturation, ainsi que l'adsorption se fait rapidement en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre.

L'allure de ces courbes est similaire permet de mettre en évidence deux phases différentes

- Une première phase courte qui correspond à une adsorption rapide avec une proportion importante de la quantité de colorant adsorbée par l'adsorbant (CAPS) généralement durant les 20 premières minutes de contact entre le soluté et l'adsorbant.
- Dans la second phase, l'adsorption du soluté est lente et stable. Les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau ou un palier de saturation correspondant à l'équilibre où les capacités d'adsorption du soluté sont maximales et constantes, qui nous indiquent une probable saturation des pores.

L'équilibre d'adsorption est atteint après 30 minutes de contact. La durée de cette phase varie principalement selon la porosité des carbones activés utilisés, mais pas en fonction des

groupements de surface, donc l'état de la surface des carbones activés. Ce même comportement cinétique a été rapporté par plusieurs auteurs.

III.3.1.1. Cinétique d'adsorption :

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption, les plus couramment utilisés sont les deux modèles pseudo-ordre. Dépendant des réactions d'adsorption et le modèle de diffusion intra particulaire. Ces trois modèles sont détaillés dans le chapitre I, les équations et leurs formes alinéatisées sont présentées dans les paragraphes ultérieurs.

III.3.1.1.1. Modèle du pseudo – premier ordre :

La cinétique d'adsorption du système méthylorange –Carbone activé est de forme exponentielle du premier ordre concernant la nature du processus d'adsorption. Afin de confirmer ce comportement, nous avons employé l'équation générale du premier ordre proposée par Anna durai et Krishnan.

Après intégration de l'équation de pseudo premier-ordre (chapitre I, partie 2.9.1) du model cinétique du premier ordre dit :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 / 2,303) t$$

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $k_1 / 2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log Q_e$.

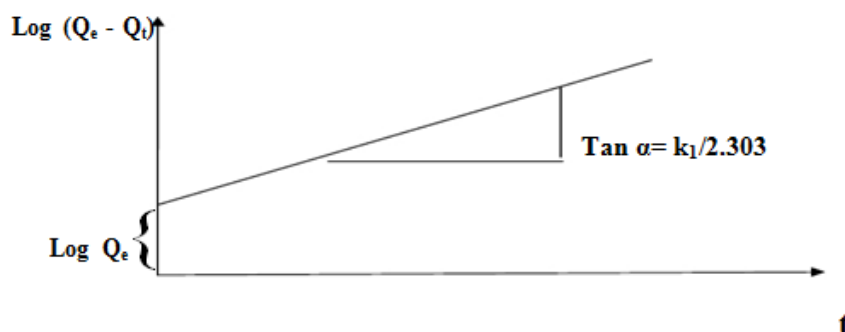


Figure.III.3 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre

Les graphiques des représentations linéaires du $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction de t pour l'adsorption de MO, représentés sur la Figure III.4, ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses (k_1), et les coefficients de corrélation (Tableau 13). Les valeurs de Q_e et k_1 peuvent être déterminées à partir de la pente et de $\log(Q_e - Q_0)$ à l'origine.

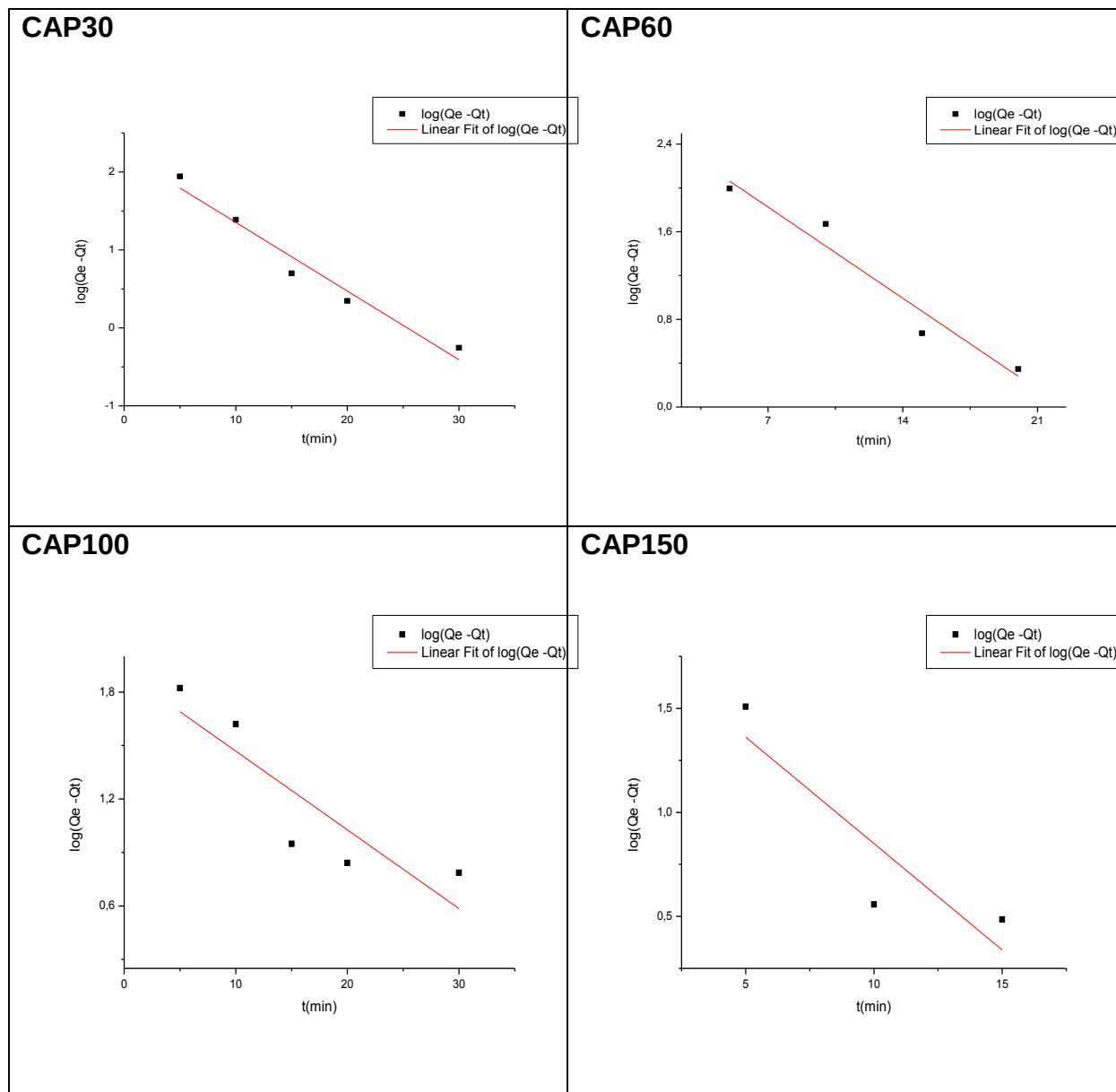


Figure.III.4: Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de méthylorange sur les différents carbones activés.

Les valeurs de k_1 calculées à partir des courbes représentées sur la Figure III.4 et regroupées dans le Tableau III.2 expliquent que le mécanisme d'adsorption se déroule instantanément dès qu'il y a contact entre les adsorbants et le colorant. Les courbes

représentent de mauvais coefficients de détermination R^2 par rapport aux celles de seconde ordre .nous observons dans ce cas aussi, des écarts importants entre les valeurs de Q_e (théorique) et Q_e (expérimentale). Ce qui montre que la cinétique d'adsorption du méthylorange sur les différents carbones activés est ne s'applique par l'équation de correctement par l'équation de lagergren.

III.3.1.1.2.Modèle du pseudo – deuxième ordre :

L'équation du model cinétique du deuxième ordre dit a linéarisation:

$$t/Q_t = (1/K_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t$$

Le tracé de t/Q_e en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/ Q_e^2$ et d'ordonnée à l'origine égale à $(1/K_2 Q_e^2)$ Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation $Q_e^2 k_2$ et Q_e^2 sont déduits de la droite $t/Q_t = f(t)$

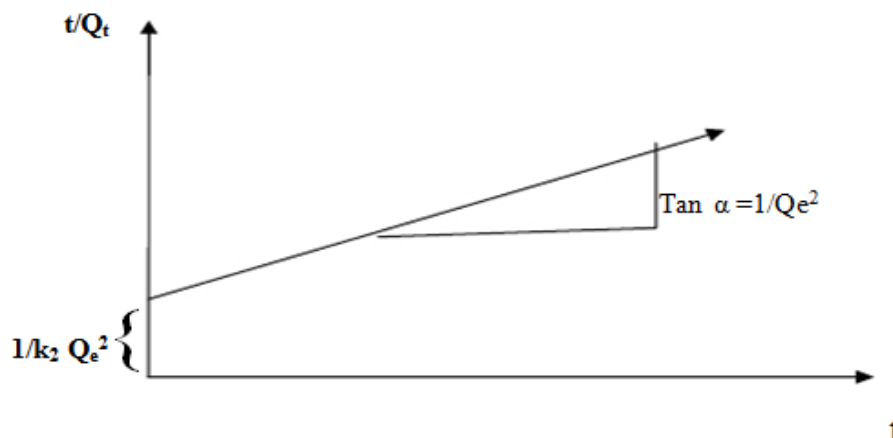


Figure.III.5: Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.

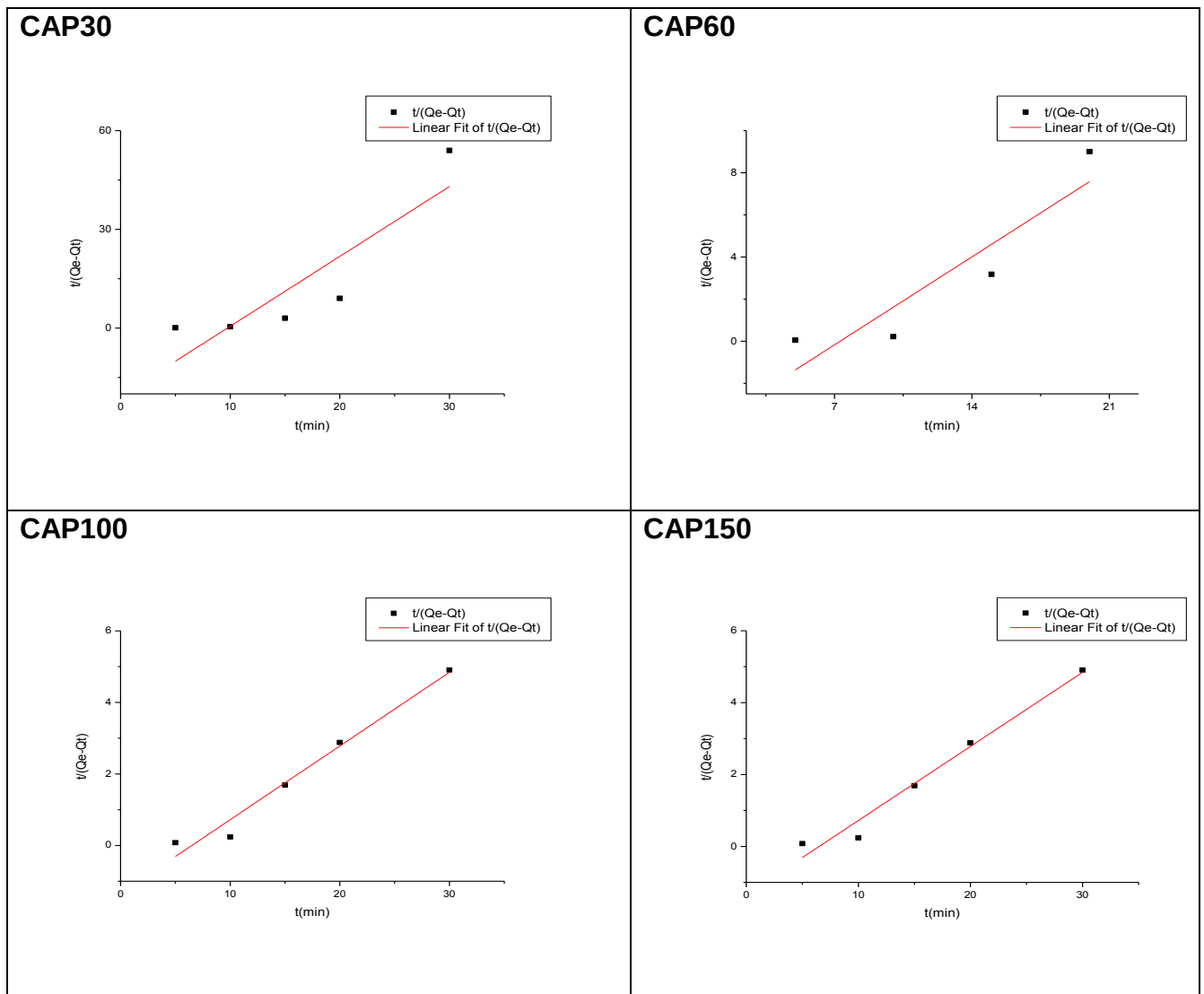


Figure.III.6: Cinétique d'adsorption de pseudo deuxième-ordre de méthylorange sur les différents carbones activés.

III.3.1.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire :

La possibilité de résistance de diffusion intraparticulaire affectant l'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire déjà décrit précédemment.

La Figure.III.7 montre les courbes Q_t (masse du méthylorange adsorbé par unité de masse d'adsorbant) en fonction de $t^{1/2}$ (temps) pour les carbones activés étudiés. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine I (Figure.III.7 et Tableau. III.2) donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important. Les valeurs de k_p : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire sont mentionnées dans le Tableau.III.2. Selon le mode $t^{1/2}$ doit être linéaire et

passer par l'origine si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Lorsque les courbes $Q_t = f(t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire.

La pente de la partie linéaire de la Figure.III.7 peut être utilisée pour obtenir des valeurs du paramètre de la vitesse, k_p , pour la diffusion intraparticulaire, reportées dans le Tableau III.2.

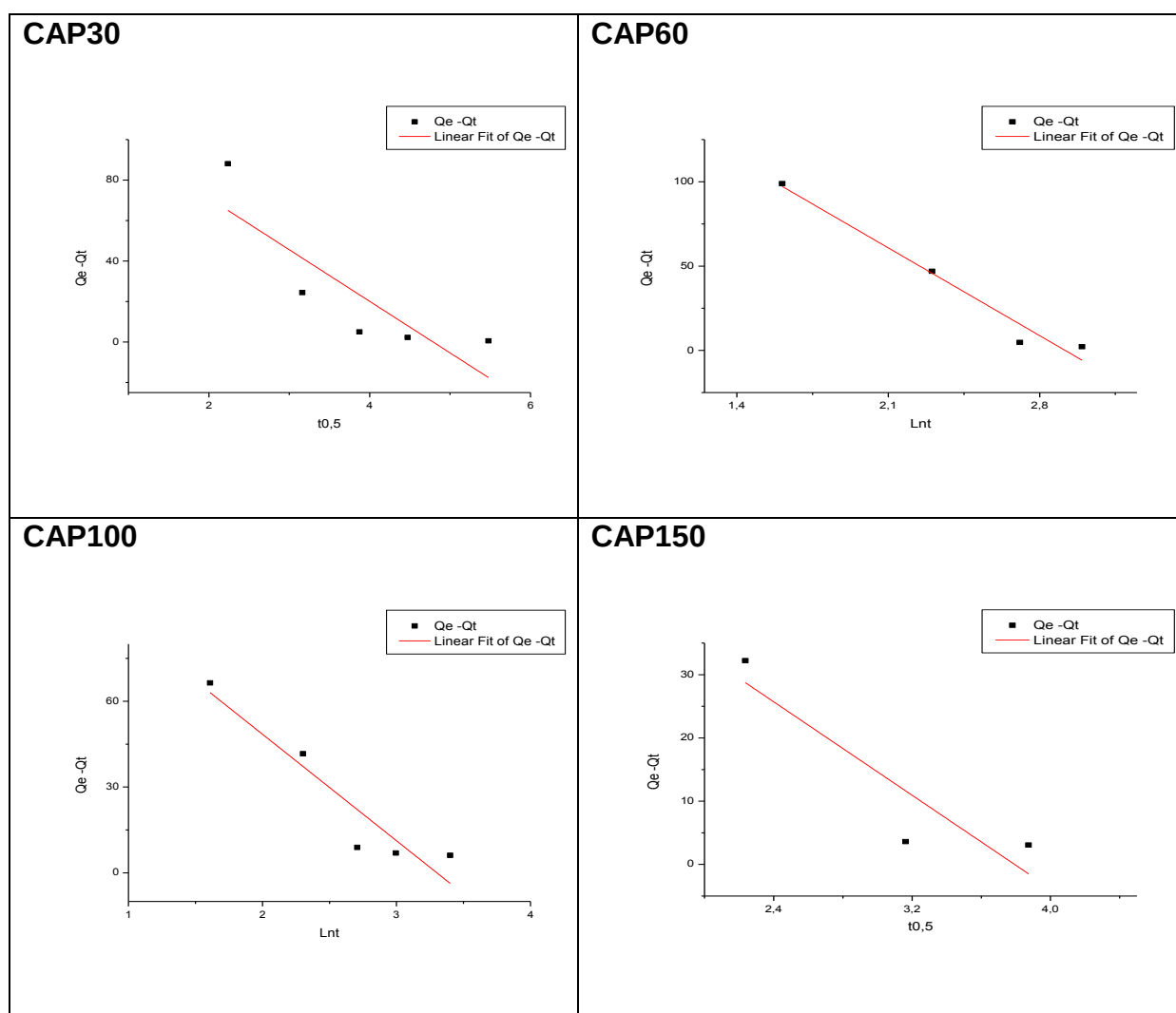


Figure.III.7: Graphiques de la cinétique d'adsorption du méthylorange suivant un modèle de diffusion intraparticulaire pour les carbones actifs étudiés (CAPs).

Tableau III.2: Comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, et de diffusion intraparticulaire et les valeurs de $Q_e(\text{mg. g}^{-1})$ théoriques et expérimentales obtenues pour les différents carbones activés.

Carbones Activés		CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
	$Q_{e,\text{exp}}(\text{mg.g}^{-1})$	351,944	376,944	388,888	421,111
Cinétiques de pseudo premier-ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,202	0,273	0,1017	0,235
	$Q_{e,\text{the}}(\text{mg g}^{-1})$	171,680	454,516	81,3242	74,706
	R^2	0,963	0,951	0,77916	0,802
Cinétiques de Pseudo second- Ordre	k_2 $(\text{g.mg}^{-1}. \text{min}^{-1})$	-0,218	-0,081	-0,0317	-0,105
	$Q_{e,\text{the}}(\text{mg. g}^{-1})$	0,470	1,677	4,8498	2,103
	R^2	0,786	0,847	0,97535	0,996
Modèle de diffusion intraparticulair e	$k_p(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5})$	- 25,489	- 45,739	- 19,7237	- 18,463
	$I(\text{mg.g}^{-1})$	122,042	195,348	101,8207	70,023
	$Q_{e,\text{the}}(\text{mg g}^{-1})$	-75,401	-55,176	-50,9584	-12,547
	R^2	0,723	0,941	0,81215	0,825

La comparaison des résultats de $Q_{e,\text{exp}}$ et $Q_{e,\text{the}}$ (Tableau III.2) indique que l'équation de pseudo

premier ordre fournit le meilleur coefficient de détermination pour le système d'adsorption (MO/CAP60) , tandis que les autres équations ne reproduit pas les données expérimentales. Le modèle qui reproduit le mieux les données expérimentales est le modèle de pseudo premier ordre pour les processus d'adsorption de carbones activé CAP60 ($R^2 = 0,951$).

III.3.2. Influence de la concentration initiale du méthylorange sur l'adsorption:

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue pour les systèmes de traitement des eaux polluées.

L'adsorption du MO sur les adsorbants de carbones activés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 ont été effectuées par 20 mg des échantillons de carbones activés sont mis en suspension dans des solutions de 20 mL du MO des différentes concentrations initiales C_0 (1,5 à 600mg.L⁻¹). Le pH des solutions a été ajusté à pH= 4 pour MO, en utilisant des solutions d'acide nitrique (0,1mol.L⁻¹) ou d'hydroxyde de sodium (0,1mol.L⁻¹). La série des erlenmyers fermés est disposée sur une plaque d'agitation à température ambiante.

Les échantillons sont prélevés après 24 h d'agitation et sont séparés par filtration. L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_e = f(C_e)$. La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit:

$$Q_e = [(C_0 - C_e)V]/m$$

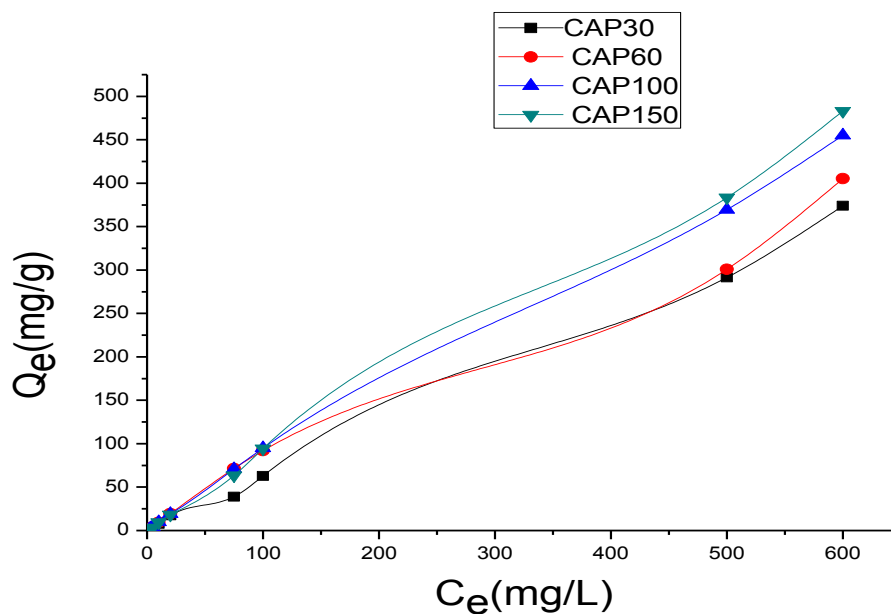


Figure.III.8: Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de méthylorange.

III.3.2.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption:

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce détermination R^2 ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

III.3.2.1.1. Modèle de Langmuir :

L'isothermes sont décrites dans le chapitre bibliographique .

La linéarisation de l'équation donne :

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/(Q_m \cdot K_L C_e)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/(Q_m K_L)$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$.

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L défini par l'équation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + k_L C_0)$$

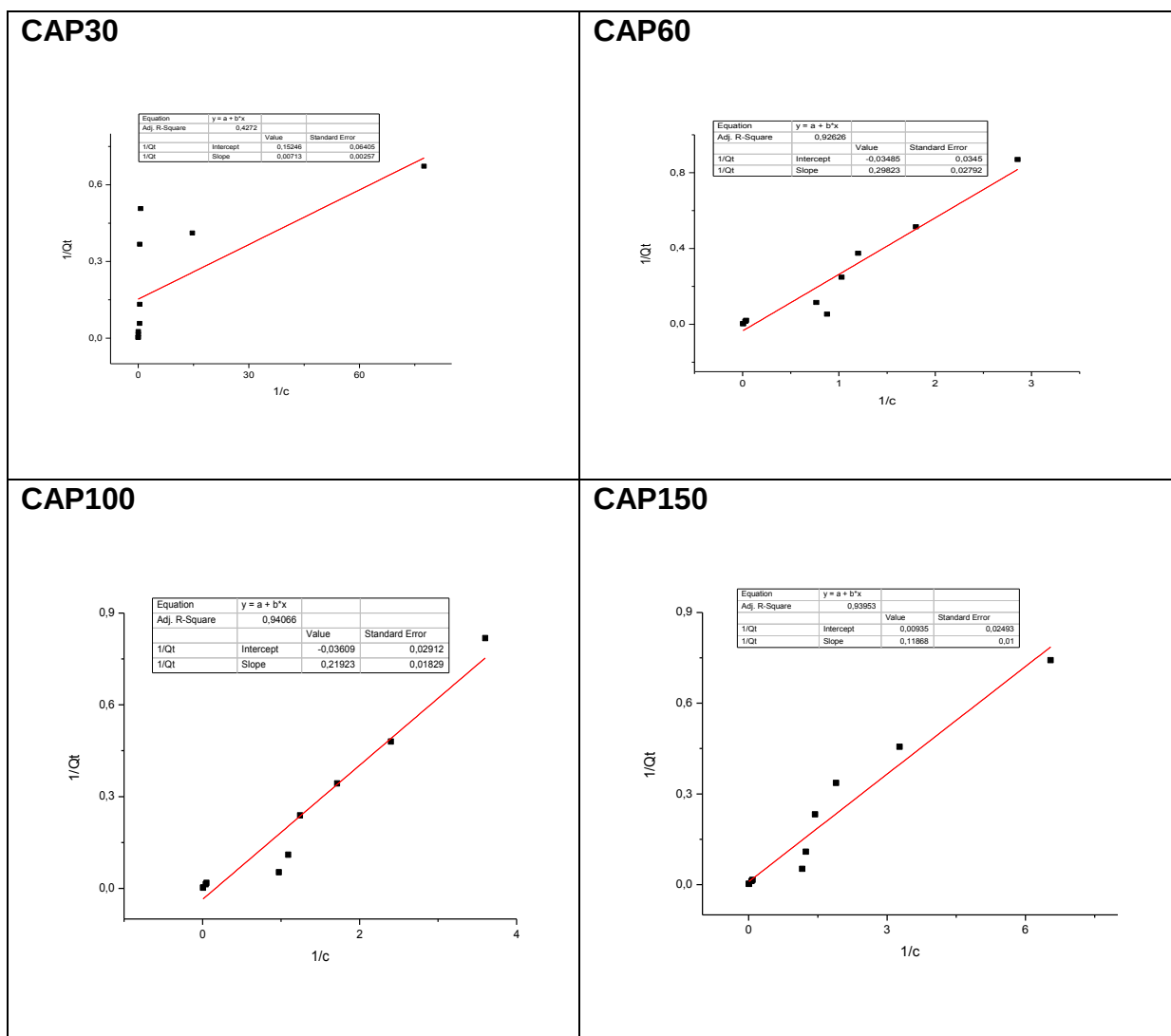


Figure.III.9: L'inéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthylorange sur CAP_s.

III.3.2.1.2. Modèle de Freundlich :

Ces isothermes sont décrites dans le chapitre bibliographique .

Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète.

$$\log Q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e$$

La représentation de $\log Q_t$; en fonction de $\log (C_e)$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log (k_f)$.

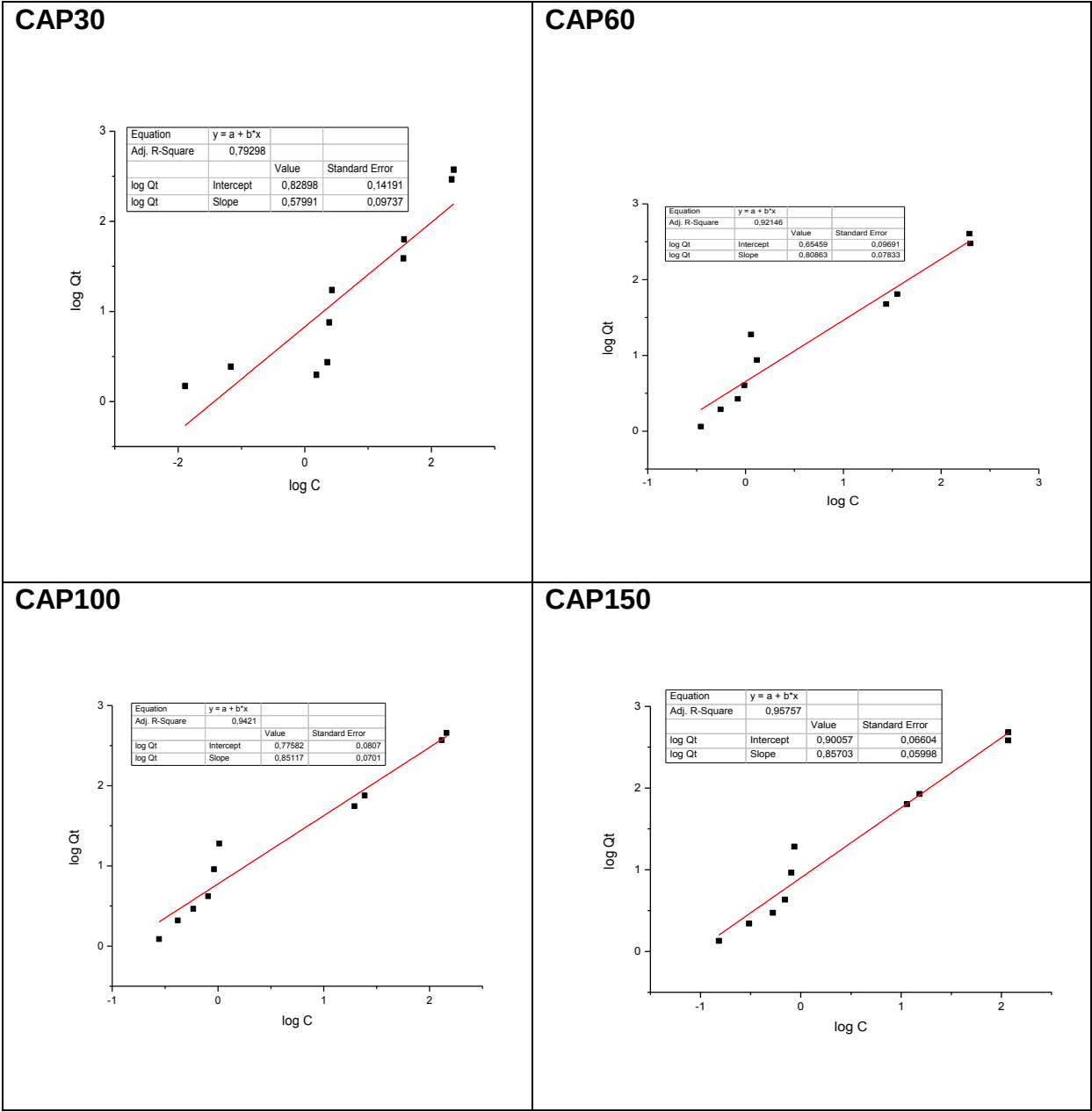


Figure.III.10: Linéarisations de l'équation de Freundlich l'adsorption de méthylorange sur CAP_s .

Tableau III.3 :Paramètre de Langmuir et Freundlich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption de méthylorange sur CAPs.

Modèles	Modèles de Langmuir			Modèles Freundlich		
Paramètres	$Q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	K_f	n	R^2
Carbones Activés						
CAP30	6 ,578	21,321	0,427	6,729	1,727	0,792
CAP60	28,735	-0,116	0,926	4,508	1,237	0,921
CAP100	27,777	-0,164	0,940	5,956	1,175	0,942
CAP150	106,951	0,0792	0,939	7,943	1,166	0,957

A partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans le Tableau III.3 on observe que les modèles linéaires représentent bien les isothermes d'adsorption du MO sur les carbones activés CAP60, CAP100 et CAP150 avec un coefficient de détermination R^2 respectivement (0,926 ; 0,94 et 0,939) et (0,921 ; 0,942 et 0,957) pour le modèle de Langmuir et Freundlich.

Dans l'ensemble nous constatons que le modèle linéaire de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec de Q_m égale à 28,735mg/g et 106,951mg/g respectivement pour CAP60 et CAP150 dans le cas d'adsorption du MO. Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et une adsorption monomoléculaire du MO sur nos CAPs.

Les valeurs de l'exposant $1/n$ sont inférieures à l'unité, elles sont comprises entre 0,857 et 0,579 respectivement pour le carbone activé en poudre CAP150 et CAP30 (Tableau III.3). Les

isothermes obtenues pour les adsorbants CAPs sont de type S et de ($1/n < 1$), l'adsorption est favorable. L'adsorption semble être de type monomoléculaire, le support est saturé lors du remplissage de la monocouche. Il aura donc de faibles interactions à la surface de l'adsorbant. Par ailleurs, la constante k_f traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide. La valeur de k_f est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée pour les CAPs 60, 100 et 150. Autrement dit, plus la valeur de k_f est élevée plus la quantité adsorbée est importante pour les trois derniers carbones activés.

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'adsorption de l'méthylorange sur l'adsorbant est mieux décrite par le modèle de Freundlich comparativement à ce de Langmuir.

III.3.3. Influence du pH de contact sur l'adsorption du méthylorange:

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Plusieurs études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques anioniques.

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles. Les études électrostatiques ont montré que les carbones activés avec une prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif proposition à un potentiel de surface négatif pour les carbones activés avec une prédominance en groupes fonctionnels acides.

Les essais d'adsorption de colorant méthylorange sur les carbones activés en poudre CAPs, ont été réalisés dans des béchers en verre de 250 ml, des échantillons de 0,02 g des différents carbones activés étudiés CAP30, CAP 60, CAP100 et CAP150 sont introduits dans 20mL des solutions de méthylorange, le pH initial été varié aux valeurs désirées de 2 à 12 par ajustement par addition de HNO_3 (1 M et 0,1M) ou NaOH (1M et 0,1M) et du concentration $C_0=500 \text{ mg.L}^{-1}$. Le mélange est agité pendant un temps de 24 h à température 20 °C, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

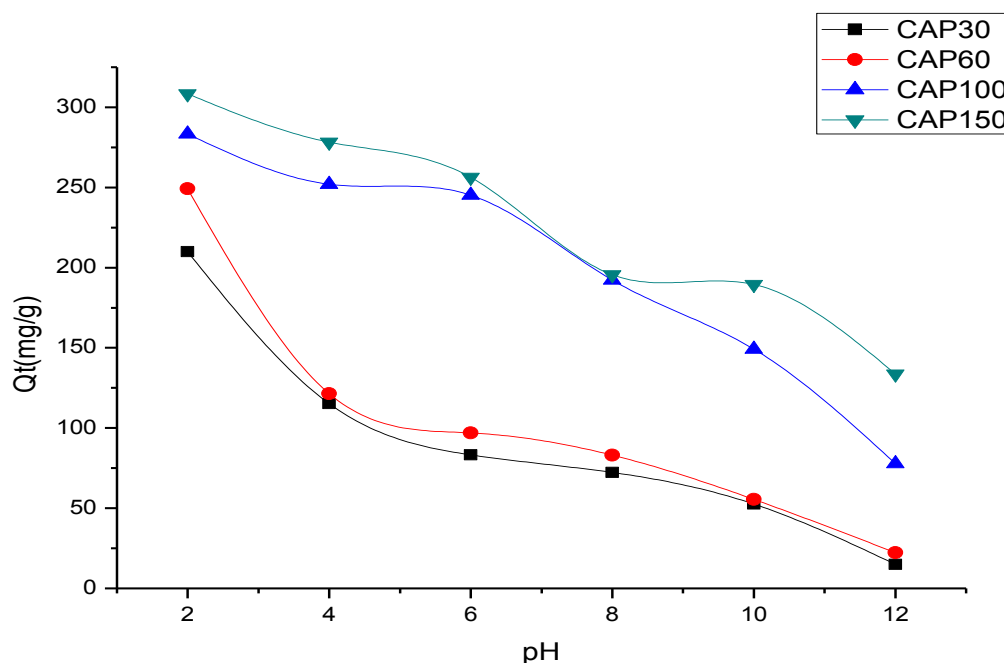


Figure.III.11: Effet de pH de la solution sur l'adsorption de colorons.

L'effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant a été étudié dans des conditions identiques pour les quatre échantillons de carbones activés choisis pour cette étude.

Les données présentées sur la Figure.III.11, indiquent que l'évolution de l'adsorption avec le pH des carbones activés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 apparaît très semblables notamment pour les (CAP30 et CAP60) et (CAP100 et CAP150). La capacité d'adsorption de ces carbones activés montre trois domaines lorsque le pH augmente à $\text{pH} \leq 4$ une plus forte quantité adsorbée qui se diminue fortement. Pour des pH compris dans l'intervalle $4 < \text{pH} < 8$ pour le CAP30 et CAP60, la quantité adsorbée qui se diminue progressivement et au même intervalle on observe la même allure pour CAP100 et CAP150, mais à $\text{pH} \geq 8$ on observe encore une légère diminution de la quantité adsorbée pour tous les CAPs.

Le comportement semblable de l'adsorption avec la variation du pH en solution a été rapporté dans la littérature.

L'évolution de l'adsorption dans le domaine s'explique par le fait que le pH est inférieur aux pH_{PZC} des carbones activés qui sont respectivement 3,30 ; 3,43 ; 3,56 ; 3,77 pour CAP30, CAP60, CAP100, et CAP150. Dans ce cas, le carbone activé est chargé positivement Figure.III.11. La molécule de colorant l'est aussi globalement et elle très polarisée car elle comporte deux charges positives sur les groupes amines et une charge négative sur le groupe

sulfonique. L'adsorption peut s'envisager par une interaction électrostatique entre le groupe sulfonique (négatif) et la charge positive du carbone activé qui est peut être renforcée par la polarité de la molécule de colorant (interaction entre dipôles permanents). Cette interaction va diminuer lorsque le pH augmente en tendant vers le pH_{PZC} du carbone activé car la charge de surface du carbone actif devient peu à peu nulle puis change de signe pour $pH > pH_{PZC}$.

CONCLUSIONS

La pollution est un problème qui caractérise actuellement le développement de toute société. Les activités industrielles notamment celle de l'industrie chimique, contribuent à la pollution de l'environnement et notamment la contamination du milieu aquatique.

Nous avons fabriqué et caractérisé une série de carbones activés à partir de biomasse dénommés CAP30 CAP 60 CAP 100 et CAP150 selon le rapport d'imprégnation. Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'il est possible d'obtenir des carbones activés à base des coquilles d'amandes amères (sauvages) par activation thermochimique (en utilisant H_3PO_4) à 450 °C. En plus les carbones activés fabriqués se caractérisent par des propriétés texturales comparables aux charbons actifs classiques issus d'autres types de biomatériaux. Il ressort que l'activation thermochimique est la plus adoptée pour fabriquer des carbones activés avec des rendements plus élevés (47,69 ; 54,30 ; 60 ; 65,40 %) et de meilleures capacités d'adsorption de BM (536,07 ; 539,63 ; 544,03 ; 550,24 mg/g) respectivement pour CAP30 CAP 60 CAP100 et CAP150.

Nous avons obtenus des carbones activés possèdent une surface fortement acide.

L'analyse des carbones activés par IR TF montre des bandes adsorption de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et des groupes C-H, C=O, N-H et C-O. Cette étude a montré que les carbones activés issus de cette matière végétale sont capables d'adsorber efficacement le polluant de colorant anionique.

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'adsorption de méthylorange sur les carbones activés fabriqués est mieux décrite par le modèle de Freundlich comparativement à ce de Langmuir avec des coefficients de déterminations supérieurs ou égales à $R^2 = 0,92$). Les résultats de la cinétique d'adsorption ont indiqué que l'équation de pseudo-deuxième ordre a fourni les meilleurs coefficients de déterminations pour les carbones activés fabriqués aux rapports d'imprégnations CAP100 et CAP150. En revanche les résultats de la cinétique d'adsorption ont indiqué que l'équation de pseudo-premier ordre a fourni les meilleurs coefficients de déterminations pour les carbones activés fabriqués aux rapports d'imprégnations CAP30 et CAP60.

La capacité d'adsorption des carbones activés est très sensible aux variations du pH.

Référence :

- [1] M. Daoud et O. Benturki Article : Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, USTHB B.P. 32 El Alia, 16111, Bab Ezzouar, Algiers, Algeria
- [2] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli et M. Cherifi
Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif
exemple des noyaux de dattes- Département de Chimie, Faculté des Sciences,
Université Badji Mokhtar, B.P. 12, 23000, Annaba, Algérie 2009
- [3] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007
- [4] Chen Y et al. Application studies of carbon derived from rice husks produced by chemical- thermal process.A review Adv. Colloid interface Sci (2011)163, 39-52.
- [5] Khalfaoui Amel thèse (Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane 2012 Université mentouri de constantine.
- [6].journée M.Gueye.1 ,Blin,C.Brunshwig.campus 2iE Etude de la synthèse des carbones activés à partir de biMOasses locales par activation chimique H_3PO_4) 2011 4-8 avril 2011- Ouagadougou.
- [7] J.Vandegans, A.M.Kersabiec et M.Hoenig. 1997 « spectroscopie d'absorption atomique » techniques de l'ingénieur, p2825
- [8] M.K.Sahu, S.Mandal, S.Saswati, P.Badhai, R.K.Patel, 2013 «Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud», Journal of Environmental Chemical Engineering 1, p1315–1324
- [9] K.Bellir, M.B.Lehocine et A.H.Meniai, 2013 «Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite», Desalination and Water Treatment, p5035-5048
- [10] Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris. Traitement de potabilisation des eaux de surface, adsorption sur charbon actif. Conf (2006).
- [11] Bestani, B. Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substance organiques et inorganiques, Thèse de doctorat. Département de chimie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2005.
- [12] Ashford, R.D. 1994. Ashford's Dictionary of Industrial chemicals. London. Wavelength
- [13] Strelko V., 1999. Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons,

Ph.D.Thesis, Department of Chemical Engineering, Loughborough University

[14].Manivannan A, Chirila M, Giles N.C, Seehva M.S., Microstructure, dangling bonds and impurities in activated carbons, Carbon, 1999, 37, p. 1741-1747.

[15].Wigmans T., Industrial aspects of production and use of activated carbons, Carbon, 1989, 27, p.13-22.

[16] Blanco Castro, J., Bonelli, P.R., Cerella, E.G. and Cukierman, A.I. 2000. Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse From Sugar Cane : Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, Industrial and Engineering Chemistry Research, 39, 4166-4172.

[17]P. Mouchet, 2000 « Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes », technique de l'ingénieur, g 1171

[18] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. .Chem,57(1985),63.

[19] D, Tondeur. 2002-2004. Combustion et capture de CO₂.

[20]Reid,M.S.1985.Ethylene In post-harvest technology,in A.Kadar (ed.)PostharvestTechnology of Horticultural Crops. Oakland : University of California.

[21] Bernardet et Véronique « Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI ».thèse doctorat Université de Bourgogne. 2005

[22].Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, 1978, p. 241-279.

[23] Sébastien Comte. Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité « Etude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2004

[24] H. Boulkrah, 2008 « Etude comparative sur l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », mémoire de magister, université de Skikda

[25]] N.Yahiaoui, 2012 « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif », mémoire de magister, université de Tizi Ouzou (2007).

[26] I.Tchakala, L.Moctar Bawa, G.Djaneye-boundjou, K.S.DONI et P NAMBO, 2012 «Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H₃PO₄) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton», Int. J.Biol. Chem. Sci. 6(1): 461-478

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

[28] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent

for removal of methylene blue, J. Hazard. Mater. 162 (2010) 939-994.

[29].Matson J.S, Mark H.B., Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution, Vol 7, Marcel Dekker, Inc. New york, 1971, p.64 - 68.

[30] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 150 (2009) 122-130.

[31].Bansal R.C, Donnet J.B, Stoeckl F., Active Carbon, 2nd edition, Marcel Dekker, NewYork, 1988, p.8.

[32] L.Mouni, D.Merabet, A.Bouzaza, L.Belkhiri, 2010 « Removal of Pb²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solution by adsorption using activated carbon developed from Apricot stone», Desalination and Water Treatment, 16, p1-8

[33] L.Wang, J.Zhang, R.Zhao, Y.Li, C.Li, C.Zhang 2010 «Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies», Bioresource Technology 101, p:5808–5814

[34] Y.Yu,Y.Y.Zhunang, Z.H. Wang,J.Colloid Interf.Sci.242 (2001) 288

[35] Suzuki, M. 1990. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam.

[36] N.NAIT MERZOUG, 2014 «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques», mémoire de magister, université de Souk-Ahras

[37] C.Cordot, 1999 «le traitement des eaux», Edition Ellipses

[38] A.Reffas, 2010 « Etude 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 de Constantine.

[39] Mme Bouchelkia Nasma (Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube) Mémoire Pour l'obtention du diplôme de Magister -2015

[40] Ala Abdessamed.(étude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actifs et par des methode photochimique en milieu aqueux) mémoire 2009. Université Mentouri -Constantine ,page 19.

[41] M. A. Ahmad, N. K. Rahman. Equilibrium, Kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon.Chem. Eng. J. 170 (2011)154-161.

[42].Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E., Sorption phenomena in effects on contaminant transport, Water. Research, 1991, 25, p.499-528.

[43] Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 (2004) 371-379.

[44] P. K Malik, Dyes pigments 56 (2003) 239-249.

- [45] L.Khenniche, 2008 «adsorption des composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café », mémoire de magister, université Abderrahmane mira, Bejaia.
- [46].Wu F-C, Tseng R-L, Juang R-S., Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay, *Environnemental Technologie*, 2001,22,p .721-729.
- [47] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati. 2011 « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ». *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238.
- [48] Welham A., (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour*, Vol 116, p140-143.
- [49] Benamraoui Faouzia. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.2014. Université Ferhat Abbas-setif - UFAS (ALGERIE) page 5
- [50] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011)
- [51] Abouzaid A., (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62.
- [52] Norseth T., (1981). The carcinogenicity of chromium, *Environ. Health prespect*, Vol 15,p 255-270
- [53]Chatterjee S., Chatterjee B P., Guha K., (2007). Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng*, p146–152.
- [54]Rais A., Rajeev K., (2010). Adsorptive removal of congo red dye from
- [55]Nait Merzoug Nasrine (Application des tiges de datte dans l'adsorption de polluants organique) mémoire université mohamed cherif massadia.2013.
- [56]Bouafia S., (2010). 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, p75-101.
- [58] Noh, J.S., Schwarz, J.A., 1989, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid. Int. Sci.*, 130 (1), 157-164
- [59] M. Farahani, S. R. S. Abdullah, S. Hosseini, S. Shojaeipour, M. Kashisaz. Adsorption-based cationic dyes using the carbon active sugarcane bagasse. *Procedia Environmental Sciences* 10 (2011) 203-208.

- [60] M. Ibn Ghazala, 2007 « Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds », thèse de doctorat, université de Rabat.
- [61] I. Tchakala, L. Moctar Bawa, G. Djaneye-Boundjou, K. S. Doni et Pnambo, 2012 « Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H_3PO_4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton », Int. J. Biol. Chem. Sci. 6(1): 461-478.
- [62] M. A. Al-Ghouti, Y. S. Al-Degs, New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants. Chemical Engineering 173 (2011) 115-128. [53]. Villacañas F, Pereira M.F.R, Órfão J.J.M, Figueiredo J.L., Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, J. Colloid, Int, Sci, 2006, 293, p. 128-136.
- [63]. McKay G., Use of adsorbent for the removal of pollutants from wastewaters, second edition, CRC Press, Inc, London, 1996, p. 48-50.

Résumé

Ce travail, présente la fabrication de carbones activés (CA) à partir des coquilles d'amande selon la méthode d'activation thermochimique par l'agent activant acide H_3PO_4 à différents rapports d'imprégnation (CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150) et à température $450^{\circ}C$. Les matériaux des carbones activés fabriqués ont été caractérisés, pour leur analyse de chimie de surface, par titrages de "Boehm", mesure du point de charge nulle pH_{PZC} , spectroscopie infrarouge IR TF et pour leur analyse texturale (indice d'iode I_2 et adsorption du bleu de méthylène « BM »). La capacité d'adsorption des carbones activés suivent l'ordre suivant $CAP30 > CAP60 > CAP100 > CAP150$.

Les carbones activés obtenus à partir des coquilles d'amande, (CAP_s) ont fait l'objet d'une application eu milieu aqueux pour des tests d'enlèvement d'un colorant anionique (acide) «méthylorange». Des expériences d'adsorption ont été effectuées en fonction du pH de milieu entre 2 et 12, du temps de contact et de la concentration en colorant méthylorange. Le modèle de pseudo-deuxième ordre a fourni les meilleurs coefficients de déterminations pour les carbones activés fabriqués aux rapports d'imprégnations (CAP100 et CAP150). En revanche les résultats de la cinétique d'adsorption ont indiqué que le modèle de pseudo-premier ordre a fourni les meilleurs coefficients de déterminations pour les carbones activés fabriqués aux rapports d'imprégnations (CAP30 et CAP60). Les isothermes d'adsorption du colorant « méthylorange» ont été étudiées à une température de $20^{\circ}C$. Les modèles de Langmuir (typique d'une adsorption monocouche) et de Freundlich, décrivent les isothermes d'adsorption expérimentales de méthylorange.

Mots clés : Carbones activés d' H_3PO_4 ; Chimie de surface ; Porosité ; Adsorption de colorant anionique.

Abstract

This work presents the production of activated carbons (CA) from almond shells according to the method of thermochemical activation by the acid activating agent H_3PO_4 at different impregnation ratios (CAP30, CAP60, CAP100 and CAP150) and at temperature 450 °C. The materials of the activated carbons prepared were characterized, for their surface chemistry analysis, by "Boehm" titrations, measurement of the zero charge point pH_{PZC} , infrared spectroscopy FTIR and for their textural analysis (I_2 index and methylene blue adsorption "BM"). The adsorption capacity of the activated carbons follows the order CAP30 > CAP60 > CAP100 > CAP150.

Activated carbons obtained from almond shells (CAPs) have been applied in an aqueous medium for the removal of an "methylorange" anionic (acid) dye. Adsorption experiments were performed as a function of the pH of the medium between 2 and 12, the contact time and the methylorange dye concentration. The pseudo-second-order model provided the best coefficients of determination for the activated carbons prepared at the impregnation ratios (CAP100 and CAP150). On the other hand, the results of the adsorption kinetics indicated that the pseudo-first order model provided the best coefficients of determination for the activated carbons prepared at the impregnation ratios (CAP30 and CAP60). The adsorption isotherms of the "methylorange" dye were studied at a temperature of 20 ° C. The models of Langmuir (typical of a single-layer adsorption) and Freundlich, describe the experimental adsorption isotherms of methylorange.

ملخص

يظهر هذا العمل تحضير الكربون المنشط (CA) من قشور اللوز وفق طريقة التفعيل الحراري بواسطة العامل المنشط الحمضي H_3PO_4 عند مختلف نسب التشريب (CAP30، CAP60، CAP100 و CAP150) في درجة حرارة 450 درجة مئوية. تم تمييز سطوح المواد المصنعة من خلال تحليل سطوحها بواسطة معايرة "بوهم"، قياس نقطة الشحنة المعدومة pH_{PZC} ، مطيافية الأشعة تحت الحمراء TF IR وتحليل البنية النسيجية (قيمة I_2 اليود واختبار أزرق الميثيل "BM"). قدرة امتزاز الكربون المنشط تتبع الترتيب التالي CAP150 < CAP100 < CAP60 < CAP30.

تم الحصول على الكربون المنشط انطلاقاً من قشور اللوز (CAPs) وهذا بتطبيقها في الوسط المائي لاختبارات إزالة الصبغة الأنثيونية (حمض) "الميثيل البرتقالي". أجريت تجارب الامتزاز في درجة الحموضة ما بين 2 و 12، وزمن التفاعل وتركيز صبغة الميثيل البرتقالي. قدم النموذج شبه الثاني ترتيب أفضل معاملات التقرير عن الكربون المنشط التي أدخلت على تقارير التشريب (CAP100 و CAP150). ومع ذلك أشارت نتائج حركية الامتزاز أن النموذج شبه الاول توفير أفضل معاملات تقرير عن الكربون المنشط التي أدخلت على تقارير التشريب (CAP30 و CAP60). وقد تم تحقيق في الأيزوترم امتزاز الصبغة "الميثيل البرتقالي" عند درجة حرارة 20 درجة مئوية. نماذج Langmuir (نموذجية لامتصاص طبقة واحدة) و Freundlich، وكانت مقارنة للامتزاز التجريبي للميثيل البرتقالي.