

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

FACULTE DES SCIENCES

SPECIALITE : CHIMIE

DEPARTEMENT DE CHIMIE

OPTION : CHIMIE

ORGANIQUE

N° :



MEMOIRE

Présenter pour l'obtenir du diplôme de :
MASTER ACADEMIQUE

Par : **Belabbas Nedjet**

Achour Zineb

**Carbones actives synthétisé a partir de
biomasse « l'orientalis » pour
l'énlèvement du colorant anionique**

Membres du jury :

- ❖ **Dr : Guemeche Abderezak**
- ❖ **Dr : Laib Nouri**
- ❖ **Pr : Reffas Abdelbaki**

**Président
Examineur
Encadreur**

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

*Tous d'abord nous remercions **ALLAH** pour nous avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail.*

*Nous remercions le chef de département monsieur **DAKHOUCHE .A***

*Nous remercions notre promoteur monsieur **REFFAS.A** pour la confiance qu'il a bien voulu nous accorder en nous proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour ses conseils et son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.*

Nous remercions tous les membres du jury qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail.

*Merci aussi à M^{elle} **CHARDOUD .FIROUZ** d'avoir accepté de Co- encadrer ce mémoire et de s'être investi dans le suivi scientifique de notre travail ainsi que dans les répétitions d'oral et la rédaction du manuscrit.*

*Nous remercions s'adressent également à les ingénieurs du laboratoire de chimie à l'université de M'SILA, surtout Mr: **N.ARIOUA** et Mr: **H.AOINA** pour leurs aides.*

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail

*À Mon très chère père : **AMER** et j'ai dit : merci beaucoup mon père.*

*La lumière de mes yeux, ma très chère mère : **ELZOHRA**, que DIEU me la garde protège.*

À mes frères: Mohamed, Salim et Hamza.

À mes sœurs : Zakia, Nabila, Hanane, Asma et Halima.

À tous les enfants: Hadil, Hiba, Rahil, Chahed, Riham, Rawan, Kamal

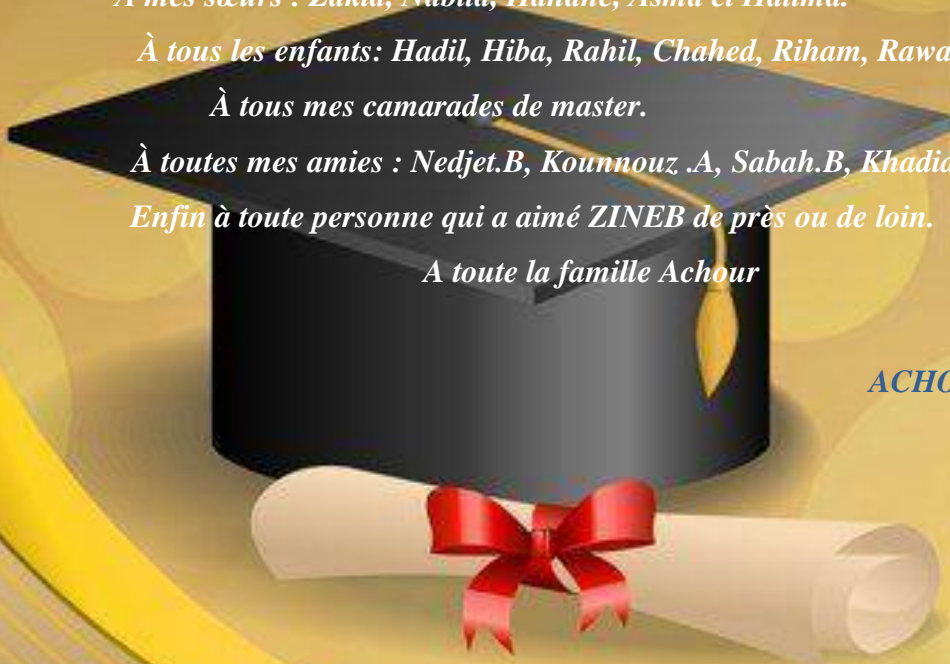
À tous mes camarades de master.

À toutes mes amies : Nedjet.B, Kounnouz .A, Sabah.B, Khadidja.O, Amina.K.

Enfin à toute personne qui a aimé ZINEB de près ou de loin.

A toute la famille Achour

ACHOUR ZINEB



Dédicace

Je dédie cet évènement marquant de ma vie :

À celle qui m'a arrosée de tendresse et d'espoir, à "la source d'amour", à la mère des sentiments fragiles qui m'a bénie par ses prières ma mère " DJAMILA " .

À mon support dans ma vie qui m'a dirigée vers la gloire mon père " LAKHDER " .

À mes sœurs "NEDJMA et NABILA" qui m'ont insisté de faire ce choix de recherche.

Leur encouragement permanent et leur dynamisme organisateur m'ont énormément facilité la tâche. Je leur remercie vivement pour tout.

*À mes frères " le généreux **Walid** et le bon **Abd elatif** " .*

À ma chérie d'amour " La mariée de mon frangin ma HALA " .

À tous les enfants " HADIL, OUMAIMA, ISLAM, AMIR, HOUCINE, NOUR et NOUH " .

À toutes mes amies surtout bien:

" ZINEB.A ", " KONOZA.A ", " SABAH.B ", " NOURA.B ", " SABIRA.L ", " AMAL.B "

" LOUWIZA.S "

Enfin, je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour à la mémoire de ma grand-mère " OUM HANI " disparue trop tôt. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, elle apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme.

À " toute la famille BELABBAS "

Belabbas Nedjet

gfxtra.com

Sommaire

Sommaire	P
Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	III
Liste des abréviations.....	IV
Introduction générale.....	1
Référence bibliographiques.....	2
❖ Chapitre 01: I- Adsorption	
I-1-Introduction.....	3
I-2- Définition de l'adsorption.....	3
I-3- Types D'adsorption.....	4
I-3-1-l'adsorption physique (physisorption).....	4
I-3-2- l'adsorption chimique (Chimisorption).....	4
I-4- Comparaison des deux types d'adsorption.....	4
I-5- Description du mécanisme d'adsorption.....	5
I-6- Modélisation Des Isothermes.....	6
I-6-1- Isotherme d'adsorption.....	6
I-6-2-les types d'isothermes	7
I-6-2-1- Isothermes de type C.....	7
I-6-2-2- Isothermes de type L.....	8
I-6-2-3-Isothermes de type H.....	8
I-6-2-4- Isothermes de types S.....	8
I-6-3- Modèles d'isothermes.....	8
I-6-3-1- Isotherme de Langmuir.....	8
I-6-3-2- Isotherme de Freundlich.....	9
I-7- Facteurs influençant d'adsorption.....	10
I-8- les applications.....	12
Références bibliographiques.....	14
❖ Chapitre 01: II-Adsorbant	
II-1-Introduction.....	16
II-2-Les type des adsorbants.....	16
II-2-1-Gels de silice.....	16

II-2-2- Argiles	17
II-2-3-Les zéolithes	17
II-2-4-Alumine	17
II-2-5-Charbon actif	17
II-2-5-1- Définition de charbon actif	18
II-2-5-2-les types de charbon actif	19
II-2-5-3-principales voies de fabrication	19
II-2-5-3-1-Carbonisation	21
II-2-5-3-2-Activation	21
II-2-5-3-2-1-Activation physique	21
II-2-5-3-2-2-Activation chimique	21
II-2-5-4- Propriétés de charbon actif	22
II-2-5-4-1-Propriétés physiques	22
II-2-5-4-2-Propriétés chimiques	23
II-2-5-5-les caractérisations de charbon actif	24
II-2-5-5-1-Structural	24
II-2-5-5-2-Textural	24
II-2-5-6 : Les sources du charbon actif	25
II-2-5-7-Les avantages et les inconvénients du charbon actif	25
II-2-5-8-Applications	26
II-2-5-8-1-Adsorbant.....	26
II-2-5-8-2- catalyseur.....	26
II-2-5-8-3-support catalyseur.....	26
Références bibliographiques.....	28

❖ Chapitre 03 : III- Colorant

III-1-Définition.....	30
III-2-Classification des colorants.....	30
III.2.1.Classification chimique.....	31
III-2-1-1-Colorants azoïques.....	31
III-2-1-2-Colorants anthraquinoniques.....	32
III-2-1-3-Colorants indigoïdes.....	32

III-2-1-4-Colorants xanthène.....	32
III-2-1-5- Colorants phtalocyanines.....	33
III-2-1-6-Colorants nitrés et nitrosés.....	33
III-2-1-7-Colorants triphénylméthanes.....	34
III-2-2-Classification tinctoriale.....	34
III.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques.....	34
III.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques.....	34
III-2-2-3-Les colorants de cuve.....	35
III-2-2-4-Les colorants directs.....	35
III-2-2-5- Les colorants à mordants.....	35
III-2-2-6- Les colorants réactifs.....	35
III-2-2-7- Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	36
III-2-2-8- Les colorants dispersés.....	36
III-2-2-9-Les colorants au soufre.....	36
III-3-Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.....	36
III-4- Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	37
III-5-Traitements des effluents colorés.....	38
III-6-Application des Colorants	38
Références bibliographiques.....	40

**❖ Chapitre 04: IV- Préparation des carbones activés par
activation phosphorique et caractérisation de la chimie de
surface et de la texture poreuse ainsi que l'adsorption de
colorant anionique**

IV-1- Préparation des charbons actifs à partir d'orientalis.....	42
IV -1-1- Mode de préparation	42

IV-1-2- Rendement de la fabrication et perte de masse (« burn-off ») lors du traitement thermique d'activ	43
IV-2-Caractérisation	44
IV-2-1-Caractérisation par adsorption d'iode et de bleu de méthylène.....	44
IV-2-1-1-Détermination de l'indice d'iode.....	44
IV-2-1-2-Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène.....	46
IV-2-2-La neutralisation sélective (titrage de Boehm).....	47
IV- 2-3-pH des carbones activés, le pH du point de charge zéro pH_{PZC}	48
IV-2-4-Étude spectroscopie infra rouge (FTIR)	50
IV-2-4-1-Technique expérimentale	50
IV-2-4-2- Résultats et discussion	50
IV-2-4-2-1- Attribution des bandes d'absorption IR	51
IV -3- Adsorption de colorant méthylorange sur les carbones activés fabriqués	52
IV -3-1-Caractéristiques physico-chimiques du colorant méthylorange.....	52
IV-3-1-1-choix du colorant	52
IV-3-2-Préparation des solutions du colorant méthylorange	53
IV-3-2-1- Dosage des solutions du colorant méthylorange (Détermination de la concentration en méthylorange en solution)	53
IV-3-3- Spectre d'absorption en UV-visible	54
IV-3-4-Protocole expérimental d'adsorption.....	55
Références bibliographiques.....	63
Conclusion générale	65
Résumé	67

La liste des figures

Figure I-1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un Matériau microporeux.....	5
Figure I-2 : Les quatre classes d'isothermes d'adsorption proposées par Giles et al. (1960).La pente à l'origine est indiquée par une flèche.....	7
Figure I-3 :Facteurs influencées l'adsorption.....	10
Figure II-1 : Les étapes de fabrication du charbon actif.....	20
Figure II-2 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique.....	22
Figure II-3 : les Groupements de surface du CA.....	23
Figure II-4 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif.....	24
Figure III-1 : Structure d'un colorant monoazoïque.....	31
Figure III-2 : Structure d'un colorant anthraquinonique.....	32
Figure III-3 : Structure d'un colorant indigoïde.....	32
Figure III-4 : Structure d'un colorant xanthène.....	33
Figure III-5 : Structure d'un colorant Phtalocyanine.....	33
Figure III-6 : Structure d'un colorant nitré et nitrosé.....	33
Figure III-7 : Structure d'un colorant triphénylméthane.....	34
Figure III-8 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.....	38
Figure IV-1 -la plate de l'orientalis.....	42
Figure IV-2 - les carbons activées (30, 60, 100,150%).....	42
Figure IV-3 -l'étapes de lavage.....	43

Figure IV-4 -le poids après lavage.....	43
Figure IV-5 : Courbe de l'indice d'iode.....	46
Figure IV-6 : Formule chimique développée du bleu de méthylène.....	46
Figure IV-7 : Évolution du pH final en fonction du pH initial	50
Figure IV-8 : Spectres de IRTF de carbones activés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150.....	51
Figure IV-9 : Droite d'étalonnage du spectrophotomètre pour le dosage des solutions de colorant méthylorange.....	54
Figure IV-10 : La loi de Beer Lambert.....	55
Figure IV-11 -filtration de méthyle orange.....	56
Figure IV-12 : Isotherme d'adsorption du colorant anionique méthylorange sur les carbones activés fabriqués.....	56
Figure IV-13 -Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de colorant anionique méthylorange sur carbones activés à température ambiante (T=25°C).....	57
Figure IV-14 - Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de colorant anionique méthylorange sur les carbones activés à température ambiante (T=25°C).....	58

La liste des tableaux

Tableau I-1: comparaison des deux types d'adsorption.....	4
Tableau II-1: Principales caractéristiques physiques des adsorbants.....	18
Tableau II-2: Les différents types de charbon actif	19
Tableau II-3 : Classification de porosité.....	23
Tableau II-4 : les avantages et les Inconvénients du charbon actif.....	25
Tableau III-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	31
Tableau- III-2: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés	37
Tableau IV-1 : Rendement de la fabrication et perte de masse («Burn-off») de l'activation chimique	44
Tableau IV-2 : l'indice d'iode.....	45
Tableau IV-3 : Évolution de la quantité adsorbée et de la surface des carbones activés déterminées par adsorption du bleu de méthylène (S_{BM}) en fonction du rapport d'imprégnation.....	47
Tableau IV-4: Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés.....	48
Tableau IV-5 : pH des carbones activés, le pH du point de charge zéro pH_{PZC}	49
Tableau IV-6 : Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange	53
Tableau IV-7: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption de Méthylorange sur CAPs.....	59

Liste des abréviations

CAP : Charbon actif en poudre

CAP_s : Charbon actif en poudre préparé

CAG : Charbon actif granulé

CAE : Charbon actif extrudé

CA : Charbons activés

MSE : les matières en suspension

AOP : Procédé d'oxydation avancée

BM : Bleu méthylène

PH_{PZC} : ph de point de charge nulle

UV : Ultraviolet

IR : Infrarouge

MO : Méthylorange

ABS : Absorbant

T : Température en c°

Introduction

Introduction générale

Avec l'industrialisation la pollution des eaux commence à prendre des dimensions inquiétantes au fil de temps. L'élaboration de nouvelles techniques de purification de l'eau fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi les techniques de traitement des eaux les plus importantes on rencontre l'utilisation des matériaux adsorbants qui font l'objet de nombreuses recherches pour améliorer leurs performances et leurs sélectivités [1].

Les carbones activés sont d'excellents adsorbants c'est pourquoi ils sont largement utilisés pour purifier, désodoriser, déchlorurer, désintoxiquer, filtrer,...ils sont aussi utilisés dans le domaine de la catalyse comme des supports catalytiques, en effet, l'utilisation de carbone activé (charbon actif) comme support de métaux nobles a une grande importance en catalyse hétérogène et en chimie fine [2].

Le carbone activé est un carbone microporeux inerte possède une surface spécifique rudimentaire qui a subi un traitement afin d'augmenter sa microporosité (surface interne) [3]. Cela lui permet d'avoir une grande capacité d'adsorption et de faciliter les réactions chimiques. Les éléments minéraux liés aux cendres ou encore les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote présents sous la forme de groupements fonctionnels de surface peuvent affecter significativement les propriétés d'adsorption d'un carbone activé en raison d'interactions sélectives (spécifiques) entre elles et l'adsorbat [4].

Le travail comporte quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre décrit le phénomène de l'adsorption sur le carbone activé (charbon actif). On a donné un aperçu de ce phénomène, ses types physique et chimique, et ses modèles de Freundlich et Langmuir, ainsi que les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.
- ✓ La deuxième chapitre consacrée aux adsorbants ; ses types, la méthode de fabrication des carbones activés (charbons actifs), ses caractérisations et ses applications.
- ✓ Le troisième chapitre porte sur la généralité sur les colorants ; ses propriétés, ses applications et ses classifications.
- ✓ Le quatrième chapitre présente la partie expérimentale de ce travail : les méthodes de préparations et la discussion des résultats obtenus.

A la fin de ce mémoire, on trouve une conclusion générale présente les principaux résultats discutés de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Barani Djamel .Devant le jury "Préparation d'un charbon actif à partir d'un bitume routier issu du raffinage du pétrole par activation acide" .Diplôme de magister (2011) p 1.
- [2] P.Gallezot, Appl .Catal: General 173 (1998) 135.
- [3] <https://www.industrie-techno.com/a-chaque-application-son-charbon-actif.37390>.
- [4] <http://www.charbon-vegetal.com/guide-charbon-vegetal.html>.



Chapitre 01 :

Adsorption

I-ADSORPTION

I-1-Introduction

Le terme adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir, alors tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène constitue « l'adsorption » [1, 2].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa mécanisme, ses applications et les éléments influant sur l'adsorption.

I-2- Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé 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. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation).

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [3].

Chapitre 01 : _____ Adsorption

I-3-Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption

I-3-1-l'adsorption physique (physisorption): qui est due à des forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide. Elle met en jeu des énergies faibles. Ce type d'adsorption est réversible et exothermique [4].

I-3-2- l'adsorption chimique (chimisorption): qui met en jeu des liaisons chimiques covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant. Contrairement à l'adsorption physique la chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importantes [4].

I-4- Comparaison des deux types d'adsorption

L'étude comparative entre les deux types d'adsorption selon les interprétations théoriques qui peuvent justifier les résultats expérimentaux des travaux effectués est résumée dans le tableau I-1 [5].

Tableau I-1: Comparaison des deux types d'adsorption [5]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaisons	Forces de van der waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevés
Chaleur d'adsorption	à 10 Kcal .mol ⁻¹	>10 Kcal.mol ⁻¹
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation des couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

I-5- Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure I-1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [6].

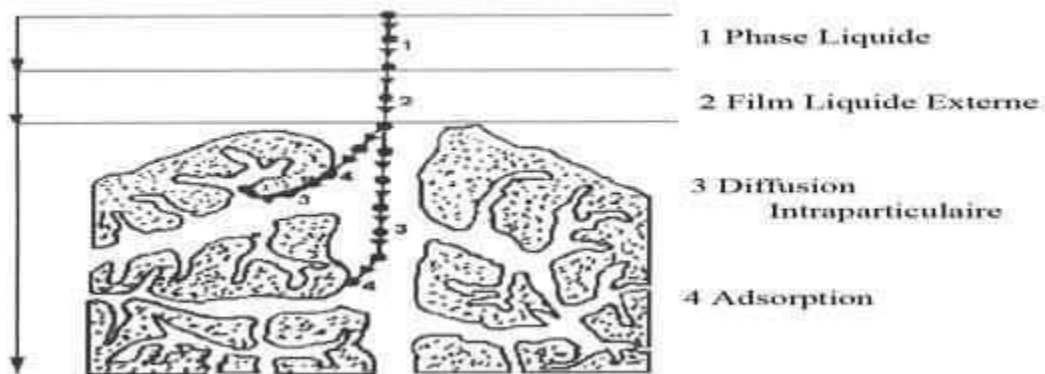


Figure I-1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [6].

I-6-Modélisation des isothermes

I-6-1-isotherme d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par des représentations graphiques, appelées courbes isothermes ou plus simplement isothermes. Ces courbes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité de colorant retenue par gramme d'adsorbant (notée q) et la concentration du même colorant en solution à l'équilibre (notée C) à une température donnée constante. Toute isotherme d'adsorption est caractérisée par son allure générale qui donne une indication sur le type d'isotherme (formation éventuelle d'un plateau de saturation) et sa pente à l'origine. Les isothermes ont été classifiées en quatre types par Giles : type-L (ou isotherme de Langmuir, la plus utilisée), type-S (ou isotherme sigmoïde, adsorption coopérative avec prédominance de l'interaction adsorbat-adsorbat), type C (ou partition constante des adsorbats pour l'adsorbant) et type-H (ou isotherme haute affinité, forte interaction entre adsorbat et adsorbant). Ces classes sont elles mêmes divisées en sous groupes suivant les caractéristiques des isothermes à concentration élevée (sous groupe 1 pour les isothermes incomplètes, sous groupe 2 pour l'isotherme à palier sous groupes 3 et 4 pour les isothermes à point d'inflexion).

Différents phénomènes sont à considérer pour comprendre cette classification:

- a) la solution s'adsorbe sur le même site que le colorant, ce qui implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre la solution et l'adsorbat ;
- b) le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules à la surface de la particule diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- c) il faut prendre en considération l'orientation des molécules à la surface (adsorption verticale ou à plat) ; ceci est dû au fait qu'il n'est pas possible de considérer les molécules comme approximativement sphériques ;
- d) les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées peuvent jouer un rôle dans le phénomène d'adsorption [7].

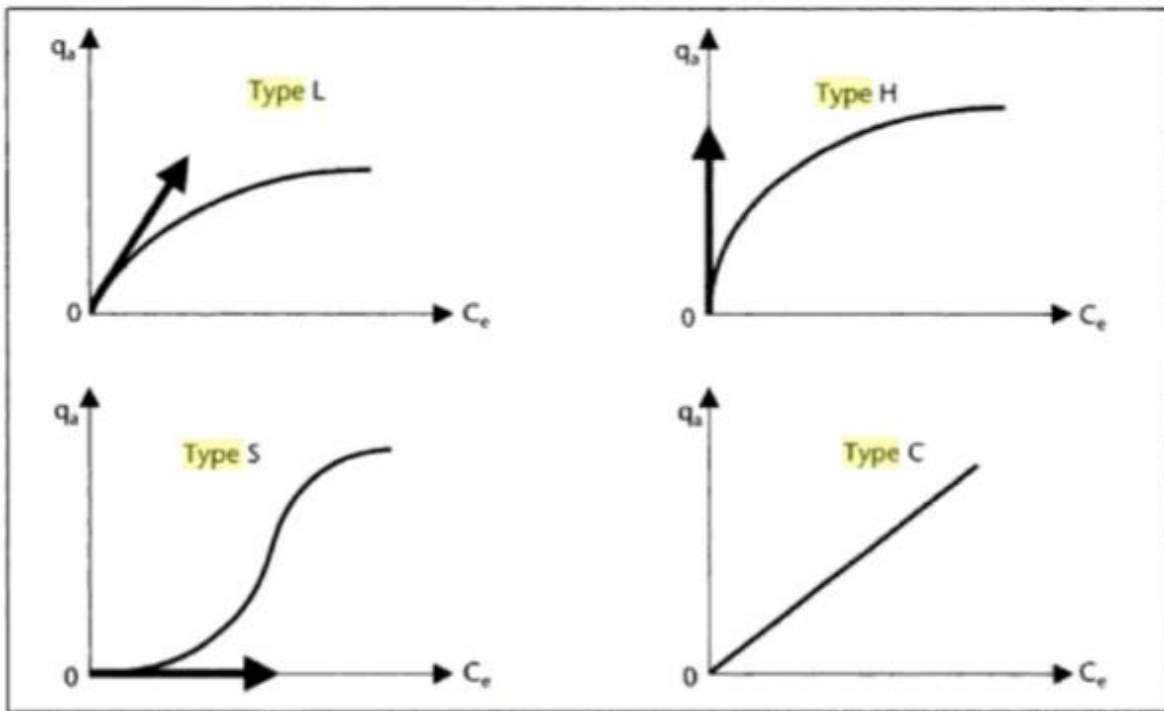


Figure I-2: Les quatre classes d'isothermes d'adsorption proposées par Giles et al (1960). La pente à l'origine est indiquée par une flèche [8].

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre.

I-6-2-les types d'isothermes

I -6-2-1-Isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L.Kg^{-1}$). Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores [9].

I -6-2-2-Isothermes de type L

Le modèle de Langmuir «standard», indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [9].

I -6-2-3-Isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique [9].

I -6-2-4-Isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement, ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [9].

I-6-3- Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

I-6-3-1- Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

Chapitre 01 : _____ Adsorption

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$Q = \frac{K Q_m C_e}{1 + K C_e} \quad (I.1)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [10]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K Q_m} C_e \quad (I.2)$$

$$C_e Q = C_e Q_m + \frac{1}{K} Q_m \quad (I.3)$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K \cdot Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, ou en portant C_e/Q en fonction de C_e on obtient une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/K \cdot Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [11]: l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

I-6-3-2-Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [11]. Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \quad (I.4)$$

Chapitre 01 : Adsorption

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et **1/n_f**: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [10]:

$$\ln Q = \ln K_f + (1/n_f) \ln C_e \quad (I.5)$$

En traçant **Ln Q** en fonction de **Ln C_e**, on obtient une droite de pente **1/n_f** et d'ordonnée à l'origine **Ln K_f**

I-7- Facteurs influençant de l'adsorption

L'adsorption peut être influencée par différents paramètres présentés sur la Figure I.3 [12].

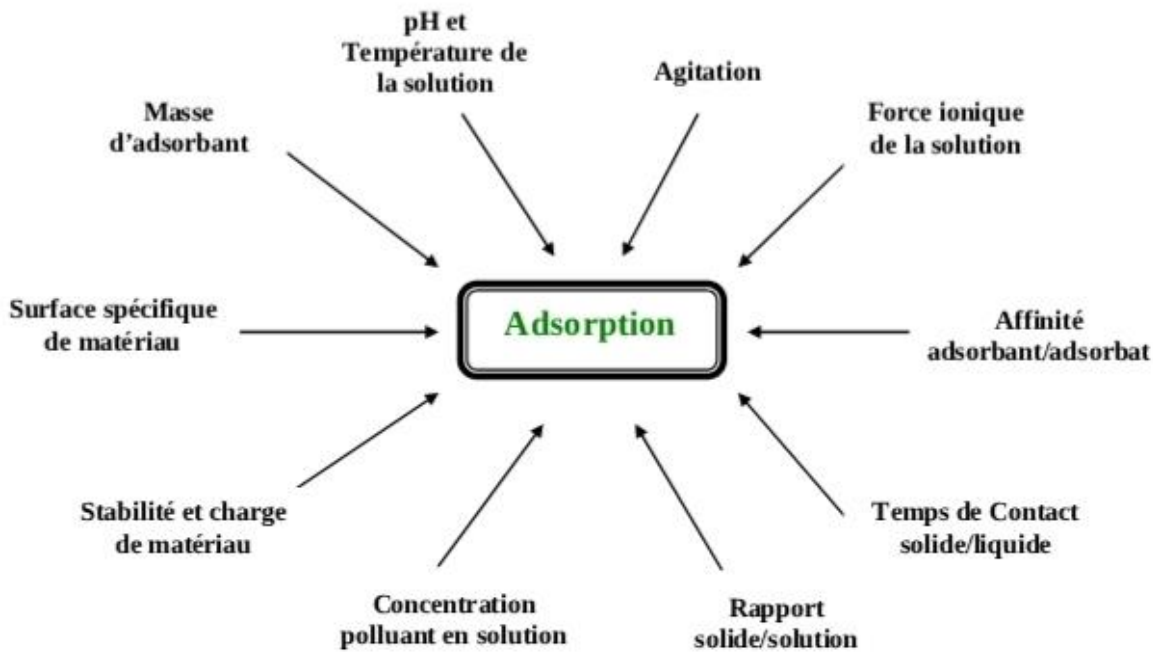


Figure I-3: Facteurs influençant l'adsorption

-La surface spécifique et diamètre des pores de l'adsorbant

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus la quantité de molécules adsorbées sera grande. Il faut que le diamètre du pore soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption [1].

-Le pH

Le pH du milieu représente un paramètre agissant grandement sur la capacité de fixation des adsorbants naturels. Une molécule neutre est mieux adsorbée, qu'une autre chargée et le pH très acide, diminue l'adsorption des particules.

Le rôle du pH est caractérisé par une compétition entre les ions H^+ et les cations métalliques, et d'une fixation par échange d'ions sur la surface d'un adsorbant [1].

-La température

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid. Pour cause d'exothermique de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Pour cette raison il est préférable d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Des températures inférieures à 40°C sont préconisées [1].

-La nature de l'adsorbant

Toute surface solide y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse à l'échelle microscopique. Donc «tout solide est un adsorbant potentiel», mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis de même adsorbat.

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un rôle dans le processus d'adsorption [1], en particulier:

-Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques;

-Le volume des pores et leur distribution;

-La surface spécifique.

- Cas de mélanges

Dans le cas d'un mélange de métaux, la préférence d'un métal influence la compétition ou exclut la récupération d'un autre métal dans la solution [8]. Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [1].

- La polarité

Un soluté polaire aura d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire.

L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [1].

I-8- Application [13]

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- ✓ La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- ✓ La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- ✓ La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange. Parmi les applications, on cite :

- ✓ Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- ✓ Le raffinage des produits pétroliers ;
- ✓ La catalyse de contact ;
- ✓ La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- ✓ La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- ✓ La décoloration des liquides ;
- ✓ La chromatographie gazeuse.

Références bibliographiques

- [1] Tazerouti ; Nassima. " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " Thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012) p 15-16-18.
- [2] Chaouch Noura. " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées." Thèse de doctorat. Université Hadj Lakhdar Batna, (2014) p 23.
- [3] Nouzha Bouziane. " Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre". Thèse de magister en chimie. Université mentouri de Constantine, (2007) p 3.
- [4] Yassine Bentahar. " Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse". Thèse de doctorat en science. Université de nice-Sophia antipolis, (2016) p 41-42.
- [5] Berbara Zakia. Karali Naima." Elimination du chrome (vi) par adsorption sur la coque d'arachide (cacaouettes) traité ". Thèse de master. Université M'hamed Bougara –Boumerdes, (2018) p 19
- [6] Nordine Narimane. " Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique ". Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes _ Sidi Bel Abbés, (2018) p 47-48
- [7] Gregorio Crini, Pierre-Marie Badat et Eric Guibal."Chitine et chitosane dubo polymère à l'application ". (2009), p 284
- [8] Raoul Calvet ; E.Barriuso ; C.Bedosetal." Les pesticides dans le sol conséquences agronomiques et environnementales". (2005) p195.

[9] Nour Bouanimba."Étude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO_2 ". Thèse de doctorat en sciences. Université – Constantine 1, (2014) p 16-17

[10] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).

[11] Lamri Naidja." Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption". Mémoire de magister en chimie. Université mentouri de Constantine, (2010) p 27.

[12] Khadija Tizaoui. "Élimination des métaux lourds par une argile marneuse: application aux traitements des lixiviats des déchets urbains "cet de saf-saf """.Thèse de doctorat en sciences. Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen (2019) p 24.

[13] Nora Sedira." Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Université Mohamed chérif Massaadia-Souk-Ahras, (2013) p 33-34.



Chapitre 02 :

Adsorbants

II-LES ADSORBANTS

II-1-Introduction

Les adsorbants sont en règle générale des matériaux poreux. De manière approximative, les pores peuvent être assimilés à des canaux cylindriques de diamètre d . Selon la valeur de d les pores sont classés dans l'une des trois catégories suivantes : les micropores si d est inférieur à 2 nm, les mésopores si d est compris entre 2,5 et 50 nm et les macropores si la valeur de d excède 50 nm. Le confinement qui existe dans les pores et en particulier dans les micropores, est responsable de fortes interactions entre la surface et les molécules et exalte les capacités d'adsorption [1].

Certains adsorbants ont leurs surfaces fonctionnalisées par des groupements oxygénés permettant la formation de liaisons hydrogènes, tandis que d'autres possèdent une structure ionique responsable d'un champ électrique intense dans les pores [1]. L'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des fluides, dans des domaines très variés, allant des industries chimiques, aux applications environnementales, en passant par des agro-industries, les industries pharmaceutiques et pétrochimiques (séparation des hydrocarbures, traitement de l'air, des eaux et des effluents pour éliminer les polluants organiques ou inorganiques) [2].

Les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [3].

II-2-Les types des adsorbants

Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silice, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères.

II-2-1-Gels de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minérale comme l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé, la structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques et le traitement du gaz naturel [4].

II-2-2-Argiles

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique. Une argile peut être définie en fonction de critères minéralogiques et granulométriques [5].

Les argiles les plus fréquemment étudiés en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [5].

II-2-3-Les zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux [5].

On utilise les zéolithes dans la séparation des gaz et aussi comme agents desséchants. Plus récemment, la recherche s'est focalisée sur le rôle catalytique des zéolithes et comme elles peuvent intervenir de façons très spécifiques dans certaines réactions, elles sont maintenant très utilisées dans l'industrie [6].

II-2-4-Alumine

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500 m² avec des pores de 20 à 140 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [7].

II-2-5-Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US environmental protection agency comme une des meilleures technologies de «control environnemental» [3]. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans Déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison

adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération.

Tableau II-1: Principales caractéristiques physiques des adsorbants [4].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité Interne	Masse volumique apparente (kg/m)
Charbons Actifs	400-2000	1-4	0,4-0,8	300-600
Zéolites	500-800	0,3- 0,8	0,3-0,4	600-750
Gels de Silice	600-800	2-5	0,4-0,5	700-800
Alumines Activées	200-400	1-6	0,3-0,6	800-950

II-2-5-1-Définition de charbon actif

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de 1500 m².g⁻¹ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [8].

II-2-5-2-les types de charbon actif

Tableau II-2 : Les différents types de charbon actif [9]

Charbon actif en poudre (CAP)	Charbon actif granulé (CAG)	Le charbon actif extrudé
-des particules avec une taille de moins de 0,18 mm. - est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux. -est 2 à 3 fois moins cher que le (CAG).	-des particules de forme irrégulière de taille allant de 0,2 mm à 5 mm. -utiliser pour des applications en phases liquide (le traitement des eaux) et gazeuse. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée, avec une grande capacité d'adsorption.	-De forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. -est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, et de sa faible teneur en poussière.

II-2-5-3-principales voies de fabrication

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes Figure II.1. La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers les sections broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie ; fraction en poudre et fraction en granules ; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif [9]:

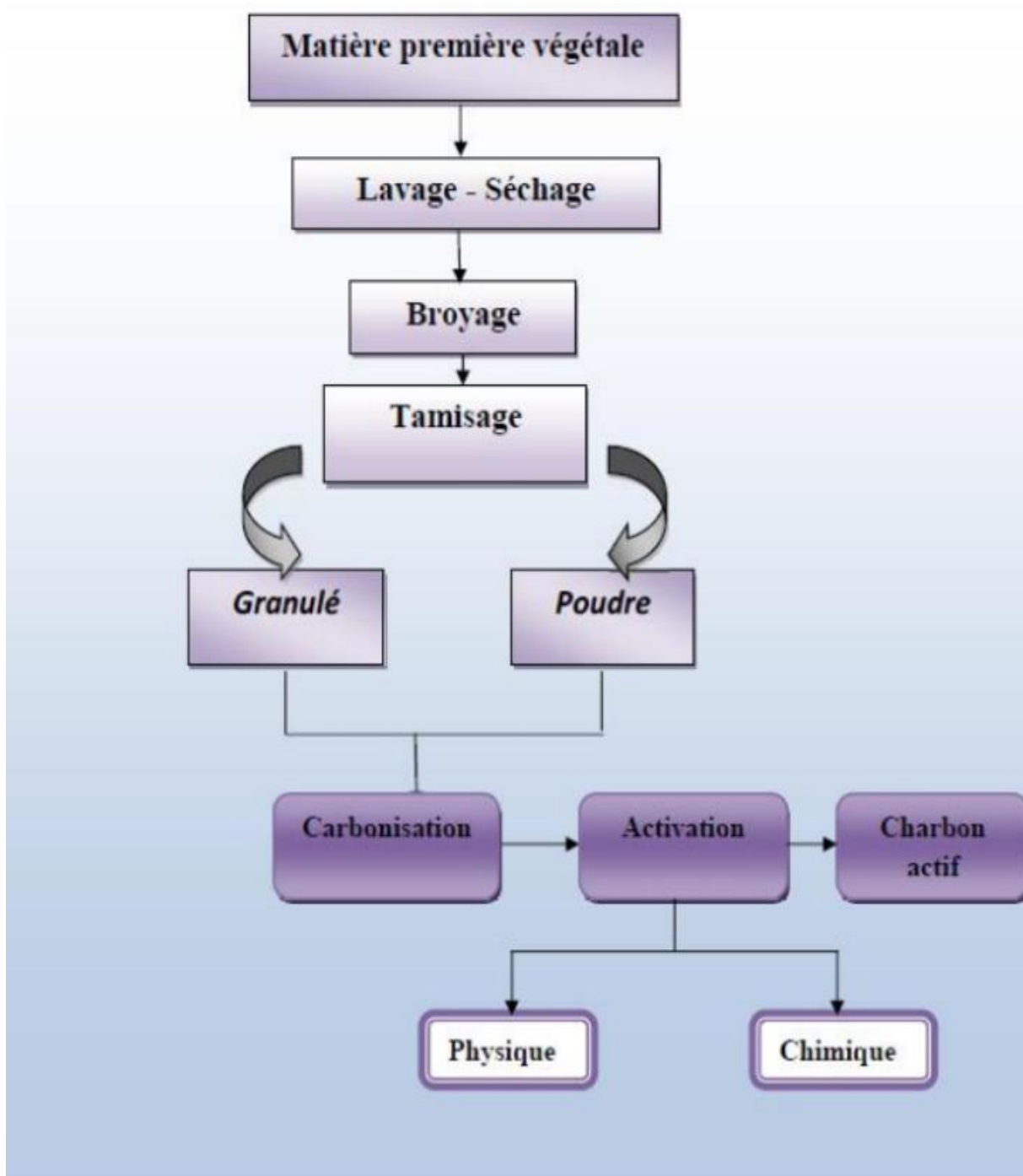


Figure II.1: Les étapes de fabrication du charbon actif [9].

-Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique.

II-2-5-3-1-Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation [10].

II-2-5-3-2-Activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation ; Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau. La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau [11].

II-2-5-3-2-1-Activation physique

L'activation physique ou la gazéification partielle du carbonisât se fait avec des gaz oxydants tels que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone à haute température (750-1000°C). Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pores homogènes dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [12].

II-2-5-3-2-2-Activation chimique

L'activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que un acide, une base ou un sel (exemple : H₃PO₄, KOH ou ZnCl₂) favorisant l'oxydation et/ou déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures entre 400 °C et 800 °C à l'abri de l'air. Le précurseur est imprégné avec H₃PO₄ afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. L'activation par l'acide phosphorique a donné de meilleurs résultats pour l'obtention de grandes surfaces en comparaison avec l'activation physique pour certains précurseurs.

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon actif 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 à un charbon actif de micropores plus larges. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape [12].

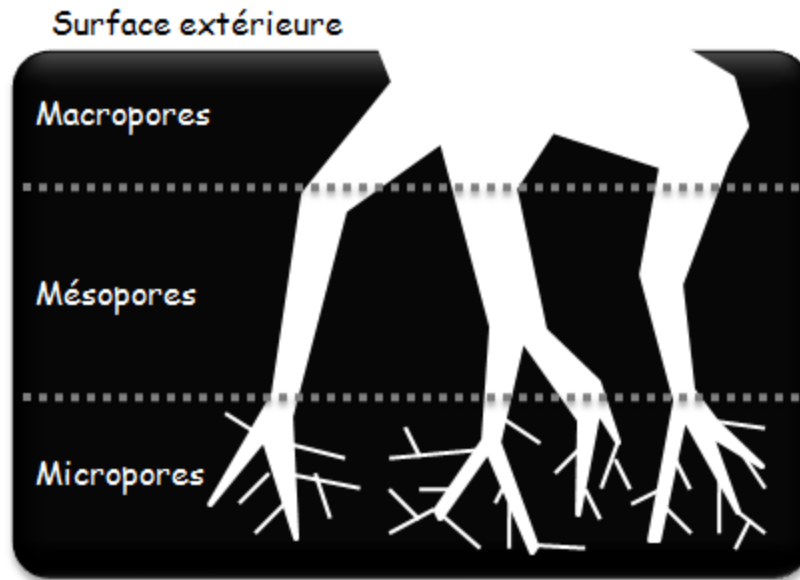


Figure II-2 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique [13].

II-2-5-4-Propriétés de charbon actif

II-2-5-4-1-Propriétés physiques

-Structure du charbon actif

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å). La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [7].

-La surface spécifique

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon actif et peut atteindre 2700 m²/g [7].

-La porosité

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le Tableau II-3 [7].

Tableau II-3 : Classification de la porosité [7].

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume massique (ml/g)
Micropores	< 2	600 – 1500	0,2 – 0,6
Mésopores	2 – 50	20 – 70	0,02 – 0,1
Macropores	> 50	0,5 – 2	0,2 – 0,8

II-2-5-4-2-Propriétés chimiques

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido basique [7].

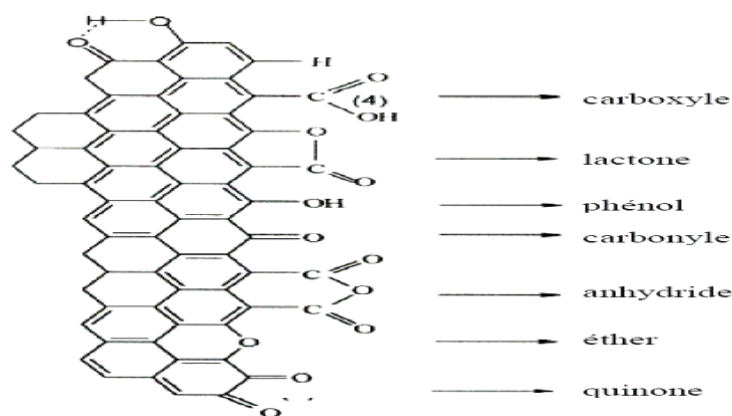


Figure II.3 : Les groupements de surface du CA [14].

II-2-5-5-Les caractérisations de charbon actif

II-2-5-5-1- La caractérisation structurale

La structure atomique des charbons actifs est depuis longtemps le sujet d'intenses recherches. Ce n'est que récemment que cette structure a été imagée. En effet, des analyses par microscopie électronique à haute résolution ont permis pour la première fois d'obtenir des images de la structure atomique d'un charbon actif commercial. Ces analyses ont montré sans équivoque l'organisation des cycles carbonés.

Ainsi, la structure des charbons actifs peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des polycycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux, comparable à du papier chiffonné. Une telle structure explique les surfaces importantes développées par les charbons actifs. De plus, Suenaga et coll, expliquent dans leurs travaux qu'une structure contenant des anneaux pentagonaux est naturellement poreuse, due à la courbure des couches de carbone. Elle est également plus résistante, comparée au graphite, de part l'absence des couches parallèles de graphène et la présence d'anneaux pentagonaux extrêmement stables [8].

II-2-5-5-2-La caractérisation texturale

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Les pores sont généralement classés suivant leur taille (DUBININ, 1955) en trois catégories, macropores, mésopores (ou pores de transition) et micropores Figure I-4 [15].

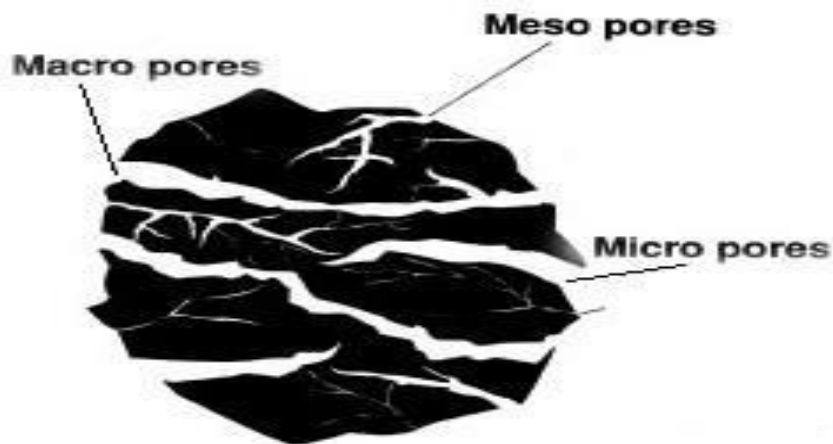


Figure II-4 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif [16].

II-2-5-6 : Les sources du charbon actif

Le charbon actif obtenu à partir de biomasse ou les sous produits agricoles, qui coûtent moins cher que les charbons actifs 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.

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 charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux.

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, le lignite, la houille, la cellulose, les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-di vinyle benzène et les résines phénol formaldéhyde, les pneus automobiles usagés, les boues et le marc de café [3].

Le charbon actif obtenu à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études. Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix et les noyaux de fruits, les coques d'amande, les noyaux d'olives, les noyaux de pêches, et la coque de pécan.

Les sous produits agricoles de grains, abricots, et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs, cosses de riz et cosses de graines de soja, les noyaux d'abricots, sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits [3].

II-2-5-7-Les avantages et les inconvénients du charbon actif [4]

Tableau II-4-les avantage et les inconvénients du charbon actif

Avantages du charbon actif	Inconvénients du charbon actif
<ul style="list-style-type: none">-Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.-Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	<ul style="list-style-type: none">-Le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.-Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif.-La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

II-2-5-8-Applications

Le charbon actif est un matériau stable, pratiquement inflammable en raison de l'absence de produits volatils et doué d'excellentes propriétés d'adsorption qui sont à la base de ses utilisations [5].

II-2-5-8-1- Adsorbant

Le charbon actif est un bon adsorbant, utilisé dans différents domaines :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces [17].
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé pour l'élimination des colorants [17].
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables [17].
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...) [17].

II-2-5-8-2-Catalyseurs

Le charbon actif peut agir comme catalyseurs dans différentes réactions grâce à ses propriétés. Les plus importantes applications industrielles de charbon actif dans ce domaine sont la production de phosgène et l'oxydation des gaz nocifs [17].

II-2-5-8-3- Support catalytique

Le CA dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante (même si le CA ne peut être employé en présence de H_2 au dessus de 700 K, ni en présence de O_2 au-delà de 500 K), variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physicochimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...), faible coût de production. De plus, après réaction, le CA peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres. La grande surface spécifique et la large distribution des pores du CA favorisent une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée.

En ce qui concerne ses propriétés chimiques, même si le CA est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques tels que la silice et l'alumine, sa surface possède des sites actifs qui le rendent moins neutre qu'il n'y paraît. Ils sont situés au niveau des défauts ou des extrémités de la

structure graphitique ou sont constitués par les groupes fonctionnels résultant de la présence d'hétéroatome (principalement oxygène et azote).

Les CA sont utilisés comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Mo, Ni, Ce) ou bimétalliques. Il existe de nombreux exemples d'applications de ces catalyseurs supportés sur charbons actifs [18].

Références bibliographiques

- [1] Laure. Melgac " étude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène." Thèse doctorat université jean monnet de saint etienne (2004) p 11-12.
- [2] Iannidou O ; Zabaniotou A., " Agricultural résiduels as precursors for activated carbon production-a review renewable and sustainable energy review", 11 (2007) 1966-2005.
- [3] Mazouz Manel ; Khelaifia Lemya " Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial. " Diplôme de master. L'université d'Oum el Bouaghi Larbi Ben M'hidi, (2017) p 16- 17-18-28.
- [4] Djidel Tadjia " Etude de la préparation d'un charbon actif à partir du grain d'olives et application sur des rejets industriels". Thèse magister. Université des sciences et de la technologie Med-Boudiaf d'Oran, (2011) p 3-4-5.
- [5] N. Bouziane. "Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre." Mémoire de magister en chimie, université mentouri de Constantine (2007) p 20-26-27.
- [6] A. Benarima ; M. Kouadri " préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs." Mémoire de master académique. (2017) p1.
- [7] Benarima Abd el hakim ; Kouadri Moulay Rachid " Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs." Master académique. L'Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017) p 12-16.
- [8] Nicolas Kania " utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau ". Thèse de doctorat. L'universite d'artois, (2010) p12-19-20.
- [9] Abdallah Aziza ; Bouguerra Mouna " Elimination du chrome hexa valent par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de liège." diplôme de master. Université de Jijel, (2019) p 19-21-22.
- [10] Catherine Ayrat" élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif" doctorat de l'université de Toulouse, (2009) p 8-9.
- [11] Benamraoui Faouzia "élimination des colorants cationiques par des Charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture."Magister. Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2014) p 15.
- [12] Azzi Izzeddine- "étude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UV-visible et spectroscopie IR". Master. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2014) p 21.

[13] M.M. Dubinin, Chem. Phys. Carbon (1966).

[14] Le Pape, Hélène. " Étude des propriétés germicides de fibres de carbone activé : application a la décontamination de l'air en cabine d'avion." thèse de doctorat. L'université de limoges (2003) p 200.

[15] Fadi Al mardini" Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles." Thèse master. L'université de poitiers, (2008) p 189.

[16] Extrait de Thermya Sa "société d'ingénierie bordelaise experte dans la conversion de biomasse en carbone" villenave d'Ornon –France.

[17] M. Salah" préparation et caractérisations d'un charbon actif à partir d'un bitume d'origine pétrolière activation par voie chimique". Mémoire de master. (2011) p 18.19

[18] Barani Djamel "devant le jury- préparation d'un charbon actif à partir d'un bitume routier issu du raffinage du pétrole par activation acide". Diplôme de magister-(2011) p 11.



Chapitre 03 :

Colorants

III-LES COLORANTS

III-1-Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques. Dans certaines conditions, ils possèdent la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ils se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible par l'œil humain (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique [1].

III-2- Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [2].

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le Tableau.III- [3].

Tableau III-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

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

III-2-1-Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [4] Tableau III-1.

III-2-1-1-Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont 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 [3].

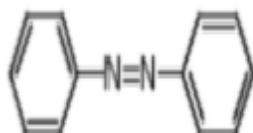


Figure III-1: Structure d'un colorant monoazoïque

III-2-1-2-Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [3].

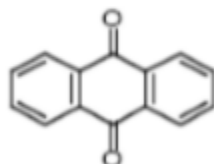


Figure III-2: Structure d'un colorant anthraquinonique

III-2-1-3-Colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [3].

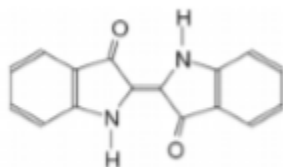


Figure III-3: Structure d'un colorant indigoïde

III-2-1-4-Colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraine est malgré tout bien établie [3].

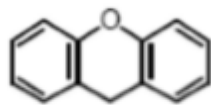


Figure III-4: Structure d'un colorant xanthène

III.2.1.5. Colorants phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [3].

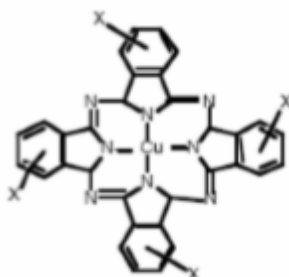


Figure III-5: Structure d'un colorant Phtalocyanine

III-2-1-6- Colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [3].

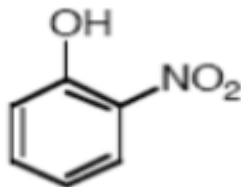


Figure III-6: Structure d'un colorant nitré et nitrosé

III-2-1-7-Colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [3].

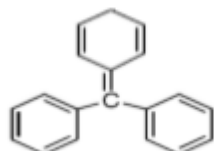


Figure-III-7: Structure d'un colorant triphénylméthane

III-2-2-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. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [5].

III-2-2-1- Les colorants acides ou anioniques

Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate 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. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [5].

III-2-2-2- 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 [5].

III-2-2-3-Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [5].

III-2-2-4-Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [5].

III-2-2-5- Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. On peut distinguer deux types :

- Colorants à complexe métallifère type 1:1: colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique.
- Colorants à complexe métallifère type 1: 2: deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5 [5].

III-2-2-6- Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [5].

III-2-2-7- Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphтол, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintées en modifiant le procédé [5].

III-2-2-8 Les colorants dispersés

Les colorants dispersés appelés aussi plasto solubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester [5].

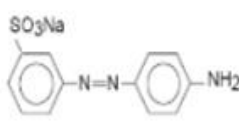
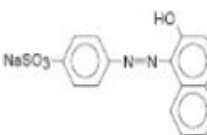
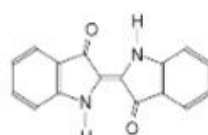
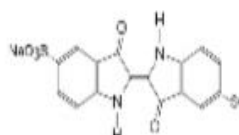
III-2-2-9- Les colorants au soufre

Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite réoxydés à leur état insoluble dans la fibre. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne [5].

III.3. Propriétés physicochimiques des colorants étudiés

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de quatre colorants appartenant à des familles différentes. Le Tableau III.2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces colorants [6].

Tableau III-2: Propriétés physicochimiques des colorants étudiés [6].

Nom	Orange Direct 61	Acide Orange 7	Indigo	Indigo Carmine
Famille	Colorant direct	Colorant acide	Colorant de cuve	Colorant de cuve
Formule brute	$C_{12}H_{10}N_3NaSO_3$	$C_{16}H_{11}N_2NaSO_4$	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	$C_{16}H_8N_2Na_2S_2O_8$
Appellation chimique	Sel 3-(4-aminophénylazo)-benzenesulfonique de sodium		(2,2'-biindoline)-3,3'-dione	Acide 5,5-disulfonique d'indigo
Masse molaire (g/mol)	299,29	350,33	262,26	466,34
Solubilité dans l'eau (g/L)	60	-	Insoluble (≈ 2 ppm)	-
λ_{max}	420	485	580	610
Structure				

III-4- Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [7].

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [8].

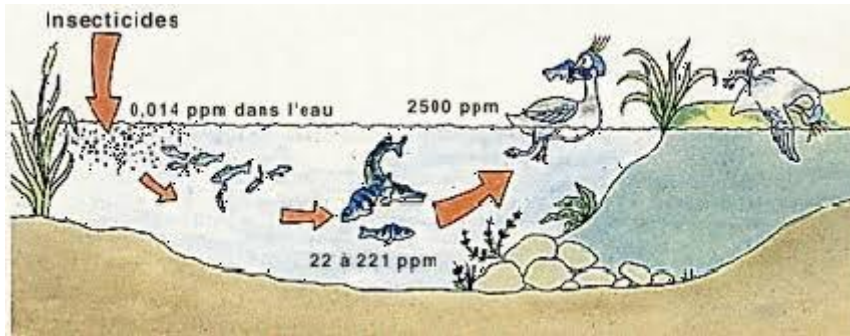


Figure III-8: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [9].

III-5-Traitements des effluents colorés

On peut répartir le traitement des effluents en trois grandes parties :

- Physique:** Le but de ces procédés est débarrasser les matières en suspension (MSE) et les particules colloïdales. Il implique le plus souvent la dispersion d'un ou plusieurs produits chimiques qui déstabilisent les particules colloïdales tels que la coagulation, et la floculation...etc et l'élimination des polluants organiques ou minéraux présent dans des effluents aussi bien liquide que gazeux tels que l'adsorption [10].
- Biologique:** Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur l'utilisation des bactéries non pathogènes. Elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants [6].
- Chimique:** Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces [6], tels que l'oxydation classique, l'oxydation avancée AOP ...etc [10].

III-6-Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines [11], dont voici quelques unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.

Chapitre 03 : **Colorants**

- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres ; Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

Références bibliographiques

- [1] Welham A., the theory of dyeing (and the secret of life).j.soc. Dyers colour.116 (2000) 140-143
- [2] Zhenwang L ; Zhenlu C ; Jianyan L., the PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism.15th world conference on non destructive testing, 15-21 october 2000, rome.
- [3] Guivrach E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée «électro-fenton».application à la minéralisation des colorants synthétique, thèse de doctorat de l'université de marne-la-vallée, 2004.
- [4] Servais P. La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'ecole nationale des ponts et chaussées, octobre 1999, p. 49.
- [5] H. Ben Mansour ; O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha MosratiRevue des sciences de l'eau / journal of water science, « Les colorants textiles sources decontamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, vol. 24, n°3, 2011, p. 213-214.
- [6] Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse doctorat en géomatériaux, université Paris-est et Tunis el Manar, Tunis. , 2008. p 9-16.
- [7] Zollinger H., color chemistry. Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments, 2nd ed, vch, 1991.
- [8] Shore J.,colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties, second édition, shirley, society of dyers and colourists, angleterre, 1990, p.440.
- [9] Servais P. La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'école nationale des ponts et chaussées, octobre 1999, p. 49.
- [10] SAIDI, F. Z. Élimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire magister : chimie inorganique et environnement, université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen, Algérie. (2013).
- [11] A.Benaissa, (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse université Abou Bakrbalkaid, Tlemcen, Algérie, p 15-36.

Chapitre 04 :

Préparation des carbones activés par activation phosphorique et caractérisation de la chimie de surface et de la texture poreuse ainsi que l'adsorption de colorant anionique

IV-1- Préparation des charbons actifs à partir d'orientalis

IV -1-1- Mode de préparation

L'orientalis brut a été lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) puis séché à 50°C pendant 48 h avant de subir une activation.

L'orientalis lavé a été imprégné par une masse donnée d'acide phosphorique (H_3PO_4) en solution aqueuse puis séché à 110 °C pendant 24 h et traité thermiquement à 450 °C dans l'air atmosphérique. La température d'activation de 450°C a été utilisée car tous les carbones activés provenant de précurseurs issus de la biomasse possèdent les plus grandes surfaces spécifiques lorsqu'ils sont activés dans l'intervalle de température 450 °C-500 °C [1].

Le rapport d'imprégnation (X_p , % en poids) est défini comme étant le rapport de la masse de H_3PO_4 (g) sur la masse de l'orientalis sec ayant servi comme précurseur (g). Les propriétés physico-chimiques des carbones activés préparés avec $X_p = 30, 60, 100,$ et 150 % en poids. (respectivement dénommés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150) ont été étudiées.

L'orientalis lavé et séché (30 g) est imprégné pendant 1h par une solution d'acide phosphorique (60 ml) pour former une barbotine et en agiter manuellement. Puis, évaporées à 110 °C pendant 24 h. Les échantillons imprégnés et secs sont ensuite chauffés pendant 1h à 450 °C. Les résidus d'acide phosphorique sont éliminés du carbone activés par lavage avec de l'eau distillée par filtration sous vide. Le lavage est effectué jusqu'à ce que les ions phosphates 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 au moins 3h, les matériaux finaux ont ensuite été broyés et tamisés pour obtenir des particules de diamètre $< 80 \mu m$.



Figure IV-1-la plate de l'orientalis

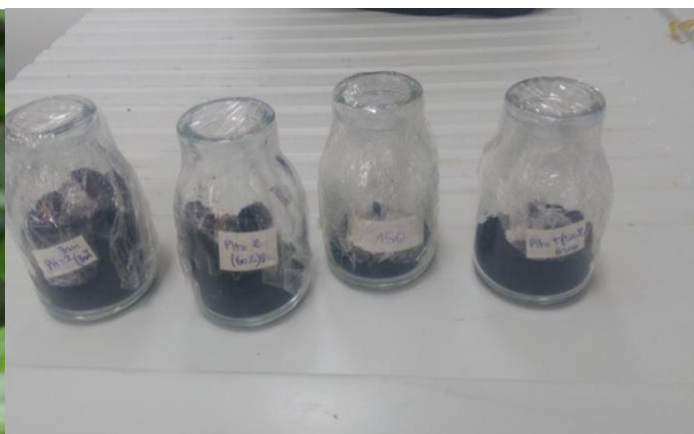


Figure IV-2-les carbons activées (30, 60, 100,150%)



Figure IV-3-l'étape de lavage



Figure IV-4-le poids après lavage(CAP30)

IV-1-2- Rendement de la fabrication et perte de masse (« burn-off ») lors du traitement thermique d'activation

Le rendement de fabrication des carbones activés est défini comme le rapport du poids du carbone activé obtenu (W_1) à celui de l'orientalis sec (W_0).

Rendement % = $(W_1 / W_0) \times 100$. Le «burn-off» représente la perte de masse d'orientalis imprégné par l'acide phosphorique due au traitement thermique à l'étape d'activation.

Le rendement obtenu pour CAP30 par le processus d'activation Tableau 1 est plus élevé par contre les rendements d'activation des carbones activés CAP60, CAP100 et CAP150 fabriqués sont situés dans la gamme 42,54-26,16 % (Tableau 1). Les valeurs de ces rendements sont comparables à celles obtenues par l'activation de biomasses par l'acide phosphorique à 450°C [2]. Les pertes de masse («burn-off») dues au traitement thermique à 450°C (Tableau 1) sont dans le même ordre de grandeur (environ 57,46 -73,84 %) et augmentent fortement avec l'élévation du rapport d'imprégnation. Ces pertes de masse («burn-off») indiquent que la décomposition d'orientalis est plus importante suite à l'augmentation du rapport d'imprégnation en acide orthophosphorique (X_p).

La transformation matière ligno-cellulosique en carbone activé par traitement thermo chimique implique le départ des atomes d'hydrogène et d'oxygène sous la forme de vapeur d'eau et de gaz : aldéhyde, méthane, dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, etc. Ainsi, le rendement d'activation et le «burn-off» dépendent de la quantité de carbone réagi en formant des liaisons avec des atomes d'oxygène et d'hydrogène [3,4].

Le rendement le plus faible 26,16 % (~ 74 % de « burn-off ») obtenu pour CAP150 avec le rapport d'imprégnation le plus élevé peut être causé par l'augmentation de la combustion du carbone par l'excès de H_3PO_4 qui conduit à un élargissement des micropores en mésopores. Ainsi, l'évolution de la teneur en matière volatile du charbon activé chimiquement ne dépend pas seulement de la température de traitement thermique [3], mais également des conditions d'imprégnation [2].

Le rapport d'imprégnation de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 est un paramètre très important dans le contrôle de la texture (microporosité et mésoporosité) et chimie des surfaces.

Tableau IV-1 : Rendement de la fabrication et perte de masse («Burn-off») de l'activation chimique

Rapport d'imprégnation de H_3PO_4 Xp (poids %)	30%	60%	100%	150%
Rendement de la fabrication de carbones activés (%)	64,56	42,54	40,06	26,16
Perte de masse (Burn-off ;%)	35,44	57,46	59,94	73,84

IV-2-Caractérisation

IV -2-1-Caractérisation par adsorption d'iode et de bleu de méthylène

L'adsorption du bleu de méthylène et l'indice d'iode ont été respectivement utilisés pour suivre l'évolution de mésoporosité et microporosité des carbones activés fabriqués.

IV-2-1-1-Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode donne des informations sur les surfaces des micropores (surfaces internes) accessibles pour les molécules de petite taille et les métaux.

Les échantillons étudiés ont été caractérisés par la mesure de leur indice d'iode ($mg.g^{-1}$) en utilisant une solution d'iode de 0,1N. 10 ml d'acide chlorhydrique (5 %) est mis en contact avec 0,2 g de carbone activé en poudre. Dans un bécher de 250 ml la suspension est agitée jusqu'à ce que le carbone activé soit mouillé, le bécher est ensuite placé sur une plaque chauffante pour bouillir le mélange qui contient, après

30 secondes d'ébullition puis la refroidissement à la température ambiante, un volume de 1000 ml de la solution titrée de l'iode 0,1N a été ajouté dans le bécher fermé. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 30 secondes à température ambiante. A la fin de cette durée, la suspension est filtrée à l'aide d'un papier filtre. 20 ml d'iode restant dans le filtrat a été titré par 0,1N de thiosulfate de sodium, on ajoute à la fin de titrage 2mL d'empois d'amidon et après la décoloration de la couleur (jaune vers transparent) on lire le volume final de thiosulfate versé. L'indice d'iode est donné par la formule suivante

$$\text{Indice d'iode} = ((V1 - V2) \times N \times 126,93) / m$$

Où :

V1 : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V2 : Volume de thiosulfate pour le titrage à l'équivalence.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée.

m : La masse de carbone activé (g).

Les indices d'iode exprimés en (mg.g⁻¹) des carbones activés (CAP) obtenus par l'iodométrie sont reportés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : l'indice d'iode

Carbone activé	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
L'indice d'iode	485,50	336,36	247,51	218,95

Les valeurs d'indice d'iode pour les carbones activés: CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 mg/g, sont 485,50 ; 336,36 ; 247,51 et 218,95 mg/g, respectivement ce qui indique la présence des micropores. Ces valeurs sont diminuées avec l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide orthophosphorique, ceci est en bon accord avec les valeurs de l'indice d'iode trouvées dans la fabrication des carbones activés à partir d'autres biomasses de la bibliographie.

La valeur la plus élevée pour l'accès des molécules d'iode à l'adsorption a été observée par le CAP30 qui possède le rapport le moins élevé en accord aussi avec des résultats de fabrication des carbones activés à partir d'autres biomasses. La différence des valeurs d'indice d'iode par l'échantillon CAP30 et CAP150 peut être attribuée à la surface externe la plus élevée pour l'échantillon CAP150 par rapport à CAP30.

On observe dans la courbe que l'indice de l'iode diminue drastiquement en fonction du rapport d'imprégnation de 30 à 100 puis diminue légèrement en fonction du rapport d'imprégnation de 100 à 150. Figure IV-5. Cette diminution est pratiquement linéaire.

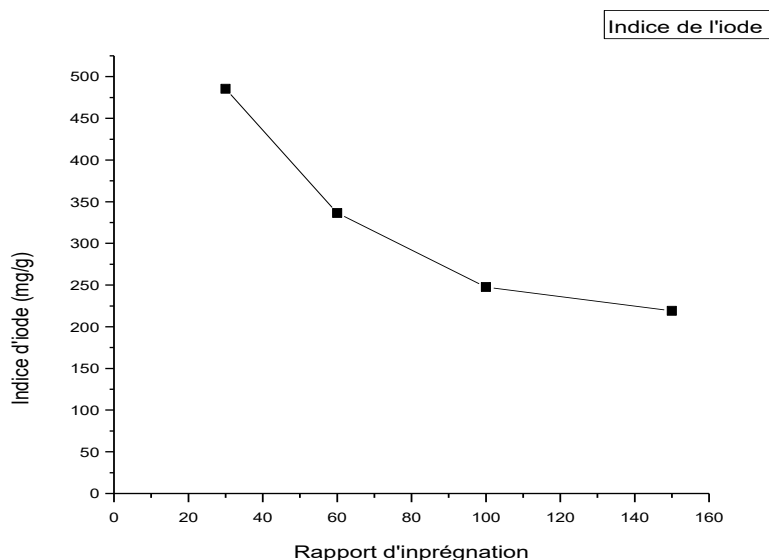


Figure IV-5 : Courbe de l'indice d'iode.

IV-2-1-2-Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) possède un poids moléculaire de $319,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La formule moléculaire du BM est $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$. La structure moléculaire de ce colorant est comme représentée sur la (figure IV-6)

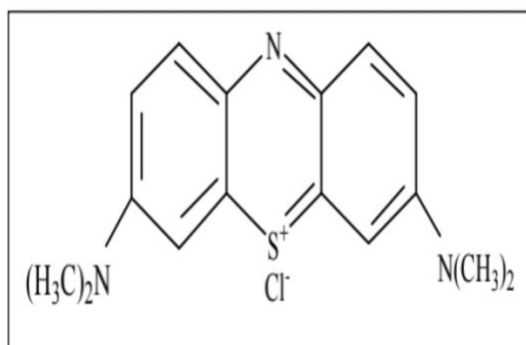


Figure IV-6 : Formule chimique développée du bleu de méthylène.

L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants

micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 \AA^2 [5]. Une masse de 0,1g de charbon actif est introduite dans un bécher, mélangé à 25ml de solution de BM à 1200 mg/L est agitée pendant 24 h. Après filtration le filtrat est analysé en spectrophotomètre à 663nm. Cette longueur d'onde correspond au pic d'absorption maximum du BM.

La quantité (q_e en mg.g^{-1}) de BM adsorbée est calculée à partir de l'équation suivante :

$$x/m \text{ (mg/g)} = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Soit

$$x/m \text{ (mg/g)} = (1200 - C_e) \cdot 0,025 / 0,1$$

La quantité maximale de BM adsorbé permet l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM (S_{BM}) à partir de l'équation :

$$S_{BM} = q_m \times A_m \times 6.02 \times 10^{23} / M_{BM}$$

avec une surface moléculaire du BM (A_m) de $1,30 \text{ nm}^2$ et une masse molaire (M_{BM}) de BM de $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$ [6].

Pour les CAPs, la capacité d'adsorption du BM ainsi que la surface de bleu de méthylène augmentent légèrement avec le rapport d'acide orthophosphorique utilisé pour l'imprégnation.

Tableau IV-3 : Évolution de la quantité adsorbée et de la surface des carbones activés déterminées par adsorption du bleu de méthylène (S_{BM}) en fonction du rapport d'imprégnation.

Carbone activé	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
Q_e (mg/g)	295,74	297,18	299,16	299,99
S_{BM} (m^2/g)	723,96	727,94	732,34	734,37

IV- 2-2-La neutralisation sélective (titrage de Boehm)

Les titrages de Boehm quantifient les groupes de surface acides oxygénés et basiques sur les carbones activés [7,8]. Dans cette étude, des groupes fonctionnels de surface ; carboxyliques ($R\text{-COOH}$), lactone ($R\text{-OCO}$), phénol ($ph\text{-OH}$), carbonyles ou quinone ($RR'C=O$) et les groupes basiques ont été déterminés. NaOH et HCl (0,1 N) ont été préparées en utilisant de l'eau distillée. Environ 0,15 g de chaque échantillon a été mélangé dans un bécher en verre fermé de 100 ml avec 50 ml d'une solution aqueuse de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de réactif (NaOH, HCl). Les béchers sont ensuite placés sur une plaque d'agitation pendant 48 h à une vitesse constante. A la fin de cette période, les suspensions sont filtrées sur papier filtres. Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés, des titrages en retour du filtrat (20 ml) ont été réalisés avec une

solution d'HCl (0,1 mol.L⁻¹). Les teneurs en groupes basiques ont été également déterminées par le titrage en retour du filtrat par une solution d'NaOH (0, 1 mol.L⁻¹) après agitation du carbone activé (0,15mg) dans HCl (0,1 mol.L⁻¹) pendant 48 h.

Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées, les mesures ont été effectuées par titrage acido-basique.

Tableau IV-4: Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés.

Type de groupes	Carbone activé			
	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
Groupes basiques	0,067	0,055	0,11	0,116
Groupes acides	0,0975	0,0937	0,0935	0,922

Les titrages de Boehm des carbones activés CAP30, CAP60 et CAP100 montrent généralement que la teneur en groupes basiques moins élevée que celle en groupes acides confirme ces caractères de groupes de surface légèrement acides sauf pour CAP150 qui est acide car la teneur en groupes acides est presque multipliée fois 8 Tableau IV-4.

IV- 2-3-pH des carbones activés, le pH du point de charge zéro pH_{PZC}

Le pH de chaque charbon actif a été mesuré dans une suspension d'eau distillée (12,5 ml) de 0,5 g d'adsorbant après ébullition et puis refroidissement à la température ambiante dans Tableau IV-4.

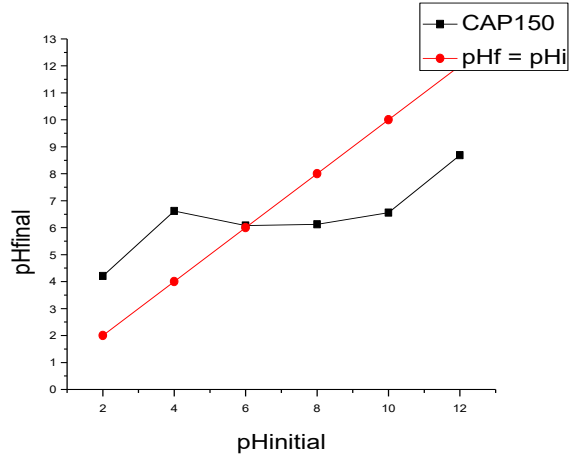
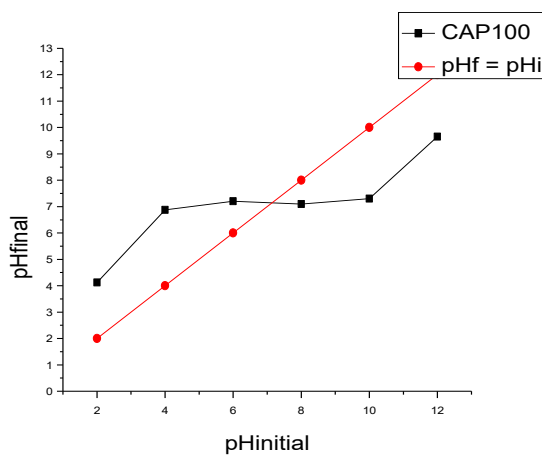
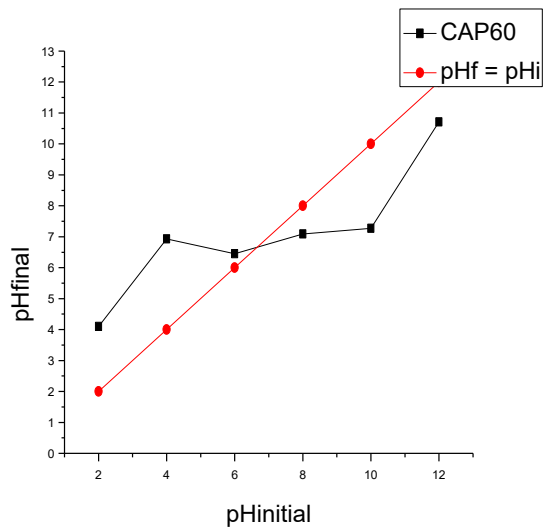
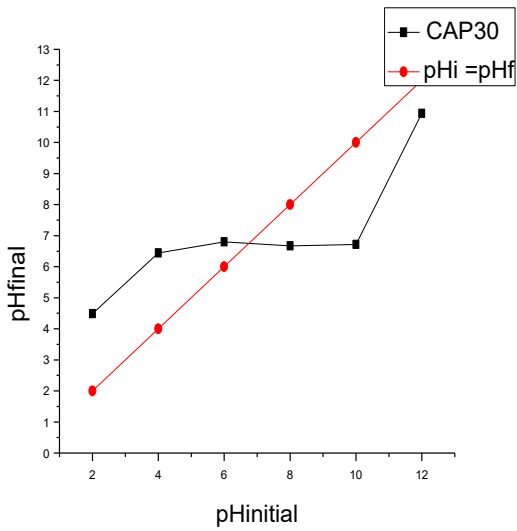
Le pH_{PZC} a été déterminé par la méthode de dérive du pH [9]. Le pH d'une suspension déoxygenée de charbon actif (0,15 g) dans une solution aqueuse de NaCl (50 ml à 0,01 mol.L⁻¹) a été ajusté à des valeurs initiales successives entre 2 et 12. Les suspensions ont été agitées pendant 48h et le pH final a été mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le pH_{PZC} est déterminé à la valeur pour laquelle le pH final est égal au pH initial. (Le pH_{PZC} est le point où le courbe pH final = pH initial intercepte la ligne pH final = pH initial).

Les valeurs du pH sont très semblables aux valeurs de pH_{PZC} quel que soit le charbon actif Tableau IV-5. Les valeurs de pH_{PZC} de CAP30, CAP60 et CAP100 sont très semblables et autour de 7 sauf pour CAP150 qui est égale à 6 en accord avec la teneur en groupes acides qui est plus élevée par rapport à la teneur en groupes basiques (presque multipliée fois 8).

La figure IV-7 montre le graphique de la dérive de pH pour chaque échantillon de carbone activé à partir duquel les pH_{PZC} sont déduits. Le pH du charbon et la teneur en groupes fonctionnels oxygénés des charbons actifs (CAPs) obtenus par les titrages de« Boehm » sont reportés dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 : pH des carbones activés, le pH du point de charge zéro pH_{PZC}

Carbone activé	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
Ph	6,30	6,61	5,94	7,02
pH_{PZC}	6,78	6,71	7,14	6,12



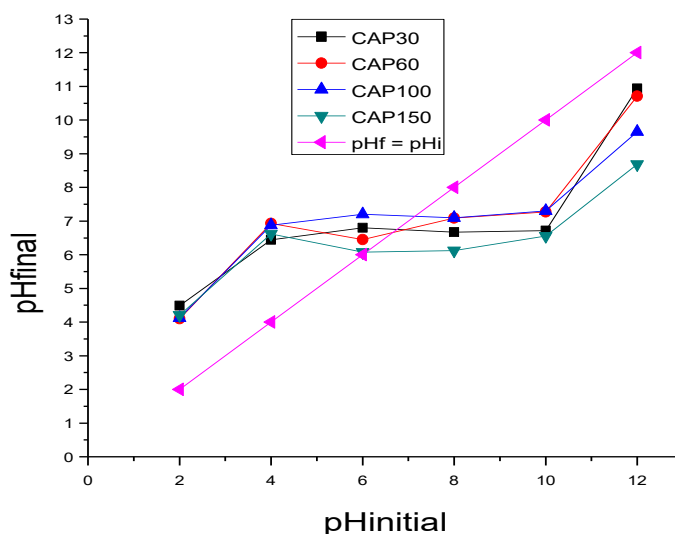


Figure IV-7: Évolution du pH final en fonction du pH initial.

IV-2-4- Études par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge a souvent été utilisée dans l'étude des surfaces, surtout dans l'objectif de déterminer les groupements superficiels ou l'acido-basicité de différents matériaux.

IV-2-4-1-Technique expérimentale

Des études par spectroscopie-infrarouge (en transmission) des carbones activés ont été effectuées sur un spectromètre SHIMADZU FTIR-8300 à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , résolution de 2 cm^{-1}).

Des pastilles constituées d'un mélange de 0,02 g de carbone activé et de 0,08 g de KBr ont été pressées à 350 MPa, et séchées pendant 48 h à 110°C avant l'analyse.

IV-2-4-2- Résultats et discussion

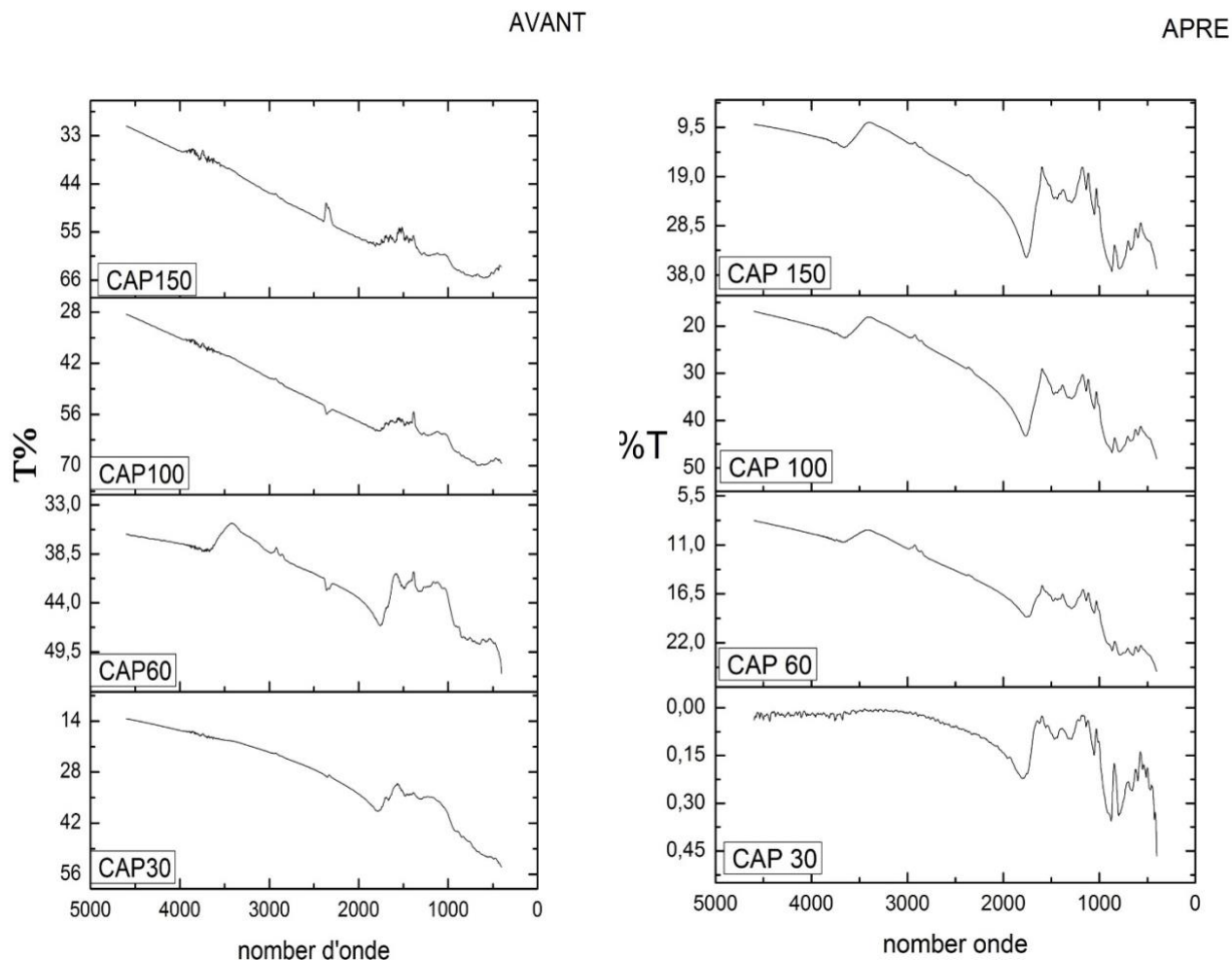


Figure IV-8: Spectres de IRTF de carbones activés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150.

IV-2-4-2-1- Attribution des bandes d'absorption IR

Les spectres (IRTF) présentés sur la Figure IV-8 nous montre l'analyse des carbones activés fabriqués.

Pour les CAPs la large bande d'absorption vers 3400cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée physiquement [17].

Les spectres d'IRTF montrent des bandes d'absorption comprises entre 2914 cm^{-1} et $2858,3\text{ cm}^{-1}$ résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques.

Les bandes (C-H) vers 2900 cm^{-1} sont indétectables pour le CAP60 et CAP100 et la bande vers $2927,7\text{ cm}^{-1}$ et $2914,2\text{ cm}^{-1}$ sont détectable uniquement pour CAP30 et CAP60, respectivement.

Le spectre de CAP60 montre également une bande à 2283 cm^{-1} consiste de groupe nitrile.

Les spectres des CAPs montrent généralement une bande vers 1600 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C de la structure dans la structure aromatique.

Une bande d'adsorption caractéristique du groupe méthyle (vibration de déformation des C-H) est observée près de 1380 cm^{-1} dans les spectres infrarouges des CAP150 et CAP100.

Tous les spectres Figure IV-8 montrent également une bande dans la région spectrale d'empreinte digitale principale entre 1200 et 700 cm^{-1} avec des maximums à $1172,6\text{ cm}^{-1}$ (CAP60), $1172,6\text{ cm}^{-1}$ et $1039,6\text{ cm}^{-1}$ (CAP100 et CAP150).

Le résultat le plus inconstable reste l'appariation des bandes d'absorption après l'enlèvement de colorant dues à la l'adsorption du méthyle orange sur les surfaces des carbones activés fabriqués.

IV -3- Adsorption de colorant méthylorange sur les carbones activés fabriqués

IV -3-1- Caractéristiques physico-chimiques du colorant méthylorange

IV -3-1-1- choix du colorant

Le méthylorange (héliathine) nous a été fournir par le laboratoire de chimie, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide ou d'un milieu basique, il est soluble en milieu aqueux [16].

L'ensemble de propriétés de ce colorant sont récapitulés dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange

Nom commercial	méthylorange
Nom chimique	Sodium4((4-(diméthylamino)phényl)benzène-1-sulfonate
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse Molaire (g.mol⁻¹)	327,33
Numéro de CAS	547-58-0
Solubilité dans l'eau	Elevée (5,20g /L (19,85°C)
Etat	Poudre
Couleur	Orange
Ph	3-4,4
PKa	3,39
Utilité	Colorant pour textile

IV-3-2-Préparation des solutions du colorant méthylorange

Les solutions du colorant méthyle orange ont été préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée. Nous avons préparé des volumes importants (1 litre) de solution mère de colorant à une concentration de (1g.L⁻¹). Ces solutions mères sont agitées. Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution diluée.

IV-3-2-1- Dosage des solutions du colorant méthylorange (Détermination de la concentration en méthylorange en solution)

Les concentrations des solutions du méthylorange ont été analysées en mesurant leur absorbance à 464 nm sur un spectrophotomètre SHIMADZU UV-2401PC. Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en méthylorange a été obtenue en employant les solutions de méthylorange de concentrations comprises entre 2,5 et 100 mg.L⁻¹ Figure IV-9. Les données expérimentales corrélation de la courbe d'étalonnage observée nous permettent de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée. Ainsi, la concentration en méthyle orange sera déterminée avec une bonne précision. Rapportées dans la Figure IV-9 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation relativement élevé ($R^2 = 0,90490$). La concentration en colorant déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire :

$$C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = [(ABS - 0,43069) / 0,05051]$$

ABS est l'absorbance

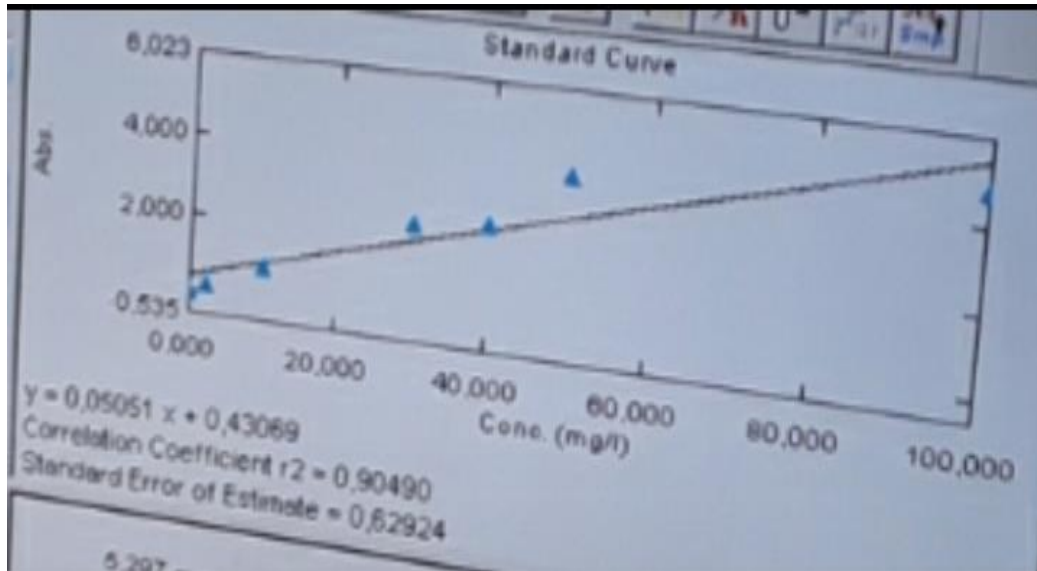


Figure IV-9: Droite d'étalonnage du spectrophotomètre pour le dosage des solutions de colorant méthylorange.

IV-3-3- Spectre d'absorption en UV-visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-2401 PC piloté par un ordinateur ; c'est un spectrophotomètre à double faisceaux ; une source de lumière blanche émet un rayon lumineux, celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux, l'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement du solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau. Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1cm. Les mesures de l'UV-visible reposent sur la loi de Bér Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution. Loi de Bér Lambert :

$$A = \log (I_0 / I) = \epsilon . L . C$$

Où :

A : désigne l'absorbance (sans dimension) ;

I₀ : intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption) ;

I : intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption) ;

ϵ : coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) ;

L : l'épaisseur de la solution traversée ou trajet optique (cm) ;

C : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution ($mol \cdot L^{-1}$) ;

T : transmittance (sans unité).

Le coefficient d'extinction spécifique du soluté ϵ est dépendant de la longueur d'onde. La quantité $\epsilon \cdot L$ est déterminée par un étalonnage à la longueur d'onde

λ_{max} sélectionnée avant de mesure Figure IV-10.

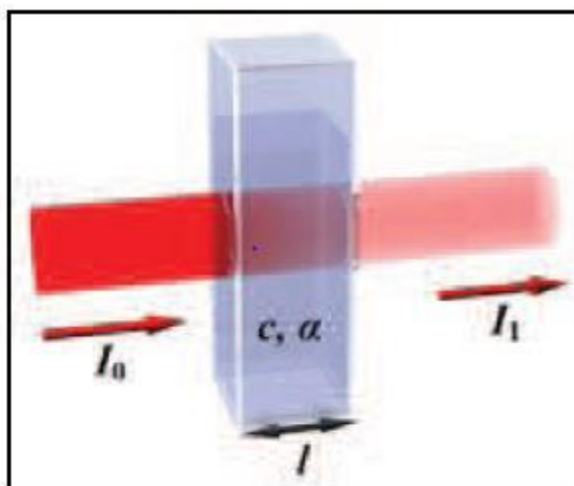


Figure IV-10: La loi de Beer Lambert

IV-3-4-Protocole expérimental d'adsorption

Les adsorptions du colorant anionique méthylorange sur les différents carbones activés en poudre (CAPs) étudiées ont été effectuées en «batch».

0,025g des échantillons des différents carbones activés sont mis en suspension dans des solutions de 25 ml de méthylorange de concentration initiale C_0 . La série des béchers fermés est disposée sur une plaque d'agitation à température ambiante ($25^\circ C$). Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Le carbone activé est ensuite séparé par filtration sur un papier filtre. Les concentrations en colorant résiduel C_e , sont déterminées sur les filtrats par spectrophotométrie à 464 nm (SHIMADZU UV-2401PC). La quantité du colorant adsorbée par gramme de carbone activé, Q_e a été calculé comme suite :

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

Où

C_0 : la concentration initiale en colorant ($mg \cdot L^{-1}$),

C_t : la concentration résiduelle en colorant ($mg \cdot L^{-1}$),

C_e : la concentration du colorant à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$),

V : le volume de la solution (L)

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



Figure IV-11-filtration de méthyle orange

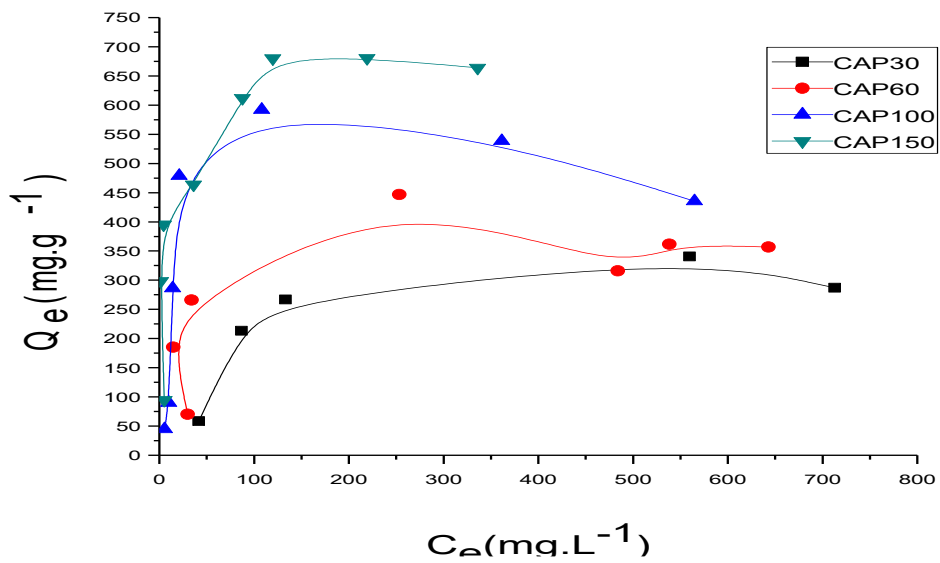


Figure IV-12: Isotherme d'adsorption du colorant anionique méthylorange sur les carbones activés fabriqués

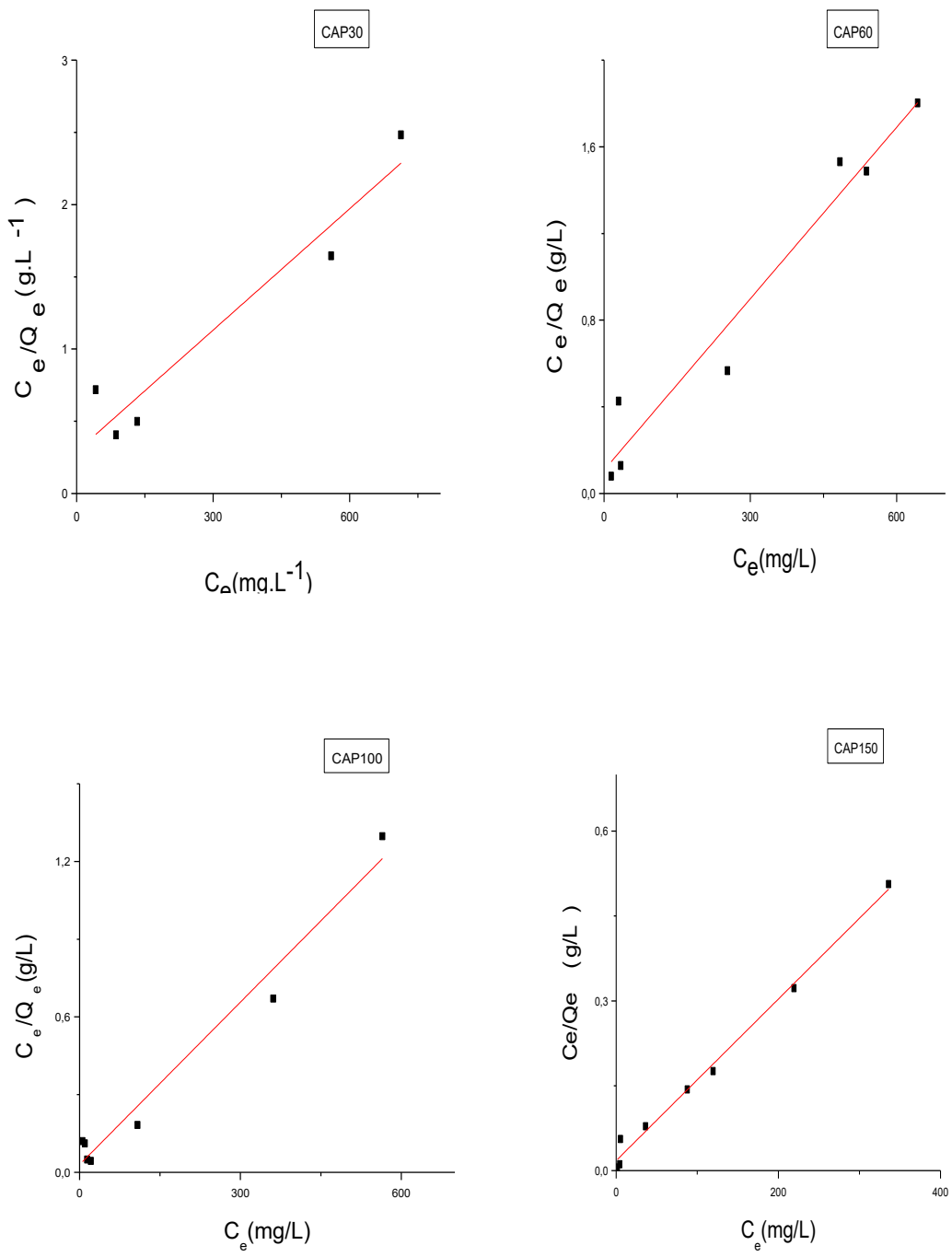


Figure IV-13-Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de colorant anionique méthylorange sur carbones activés à température ambiante ($T=25^{\circ}\text{C}$).

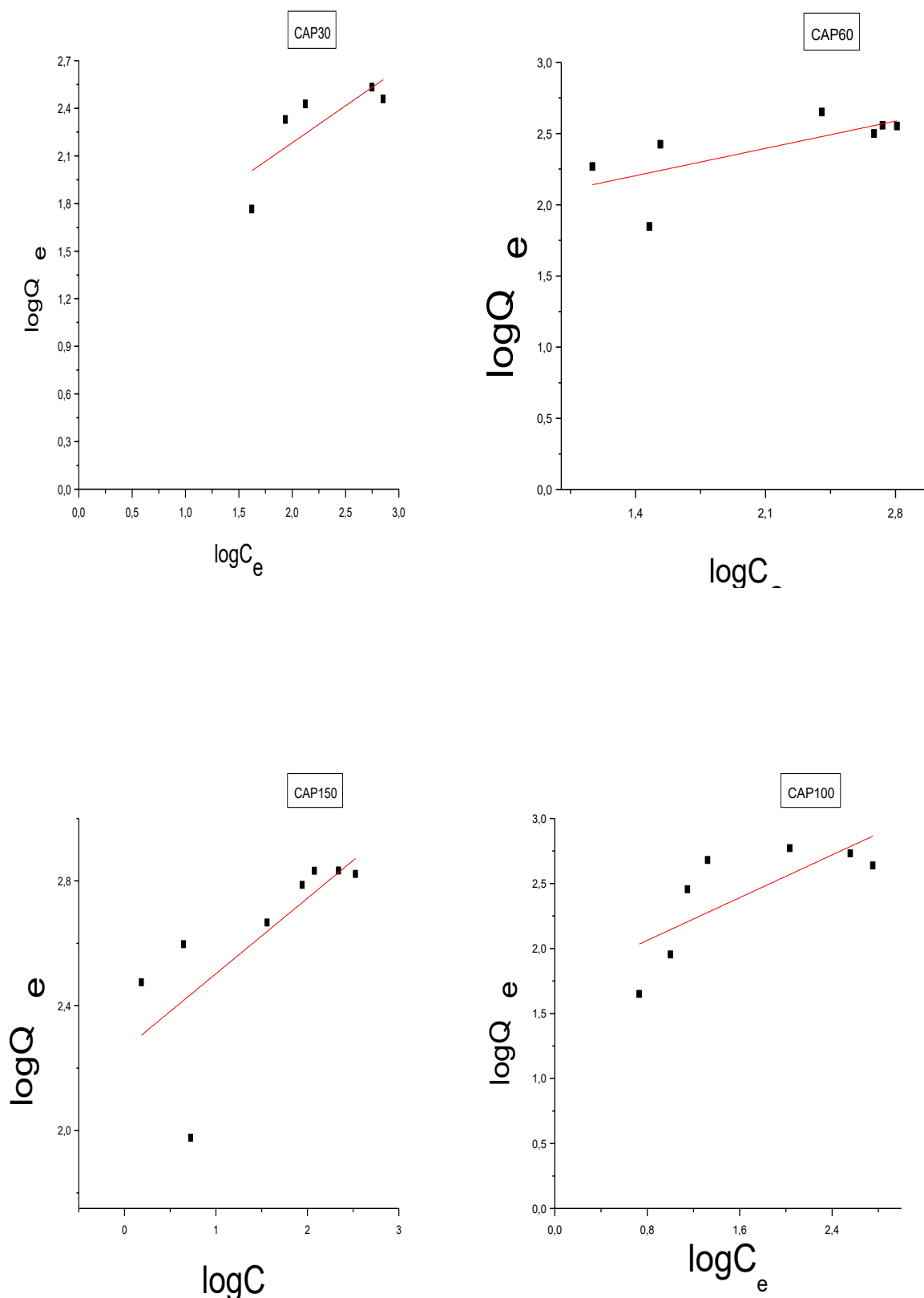


Figure IV-14- Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de colorant anionique méthylorange sur les carbones activés à température ambiante ($T=25^{\circ}\text{C}$).

Tableau IV-7: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption de Méthylorange sur CAPs.

Modèles	Modèle de Langmuir					Modèle de Freundlich			
	Paramètres cinétiques CAP	$q_{e,(the)}$ (mg/g)	k_L (L/mg)	ΔG (J/mol)	R_L $0 < R_L < 1$	R	K_f	n	R
CAP 30		357,142857	0,00961869	- 8666,79892	0,6752	0,96417	17,77	2,1448181	0,79826
CAP 60		378,787879	0,0244671	- 9671,37154	0,4497	0,97862	66,14	3,65030115	0,70013
CAP 100		478,4689	0,07048904	- 10809,9127	0,2210	0,98591	54,18	2,43309002	0,74874
CAP 150		699,300699	0,08097395	- 10959,1214	0,1980	0,99594	182,28	4,13393964	0,72465

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale de colorant anionique méthylorange sur la quantité adsorbée (mg.g^{-1}) par les carbones activés, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales ($50 - 1000 \text{ mg.L}^{-1}$). Les isothermes d'adsorption de colorant méthylorange mesurées à température ambiante sont représentées sur la Figure IV-12. Chaque isotherme d'adsorption montre une forme-L selon la classification de Giles [10], [11]. Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre sont respectivement 357,142 ; 378,787 ; 478,468 et 699,300 mg.g^{-1} pour les carbones activés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150. On observe que la capacité d'adsorption (quantité adsorbée) augmente avec l'augmentation de rapport d'imprégnation de l'acide phosphorique. Le carbone activé CAP150 adsorbe une plus grande quantité de colorant anionique méthylorange que les autres carbones activés (CAP30 ; CAP60 ; CAP100) Le caractère protoné de colorant méthylorange au pH étudié ($\text{pH}=4$) est du à la présence du groupe sulfonate dans un milieu réactionnel fortement acide Figure IV-9 dont la valeur du pK_a est égale à 3,9.

Au même pH, CAP30, CAP60, CAP100, et CAP150 sont tous chargés positivement ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ pour toutes les carbones activés CAPs). L'attraction électrostatique est donc plus forte pour le carbone activé légèrement acide ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,12$) et les carbones activés presque neutres fabriqués au rapport d'imprégnation compris dans l'intervalle 30-150 %.

Le profil des isothermes est gouverné par le potentiel d'adsorption qui résulte d'interactions électrostatique et dispersive. L'énergie d'adsorption dépend de la taille de pore des sites d'adsorption relativement à la taille de l'adsorbât.

L'isotherme d'adsorption de colorant anionique méthylorange dépend clairement du surface mésoporeuse (S_{BM}) qui est accessible à la molécule de colorant anionique méthylorange. La molécule peut être incluse dans une sphère de diamètre minimale $\sim 2,1 \text{ nm}$. Cela signifie que des mésopores sont requis pour adsorber le colorant anionique méthylorange.

Les carbones activés CAP30 et CAP60 possèdent une quantité maximale très similaire, et leurs isothermes d'adsorption du colorant anionique méthylorange sont presque superposées à des concentrations supérieures ou égales à 800 mg.L^{-1} Figure IV-12.

La capacité d'adsorption du colorant anionique méthylorange est directement proportionnelle à la surface mésoporeuse qui correspond au diamètre de pore plus grand que $\sim 2 \text{ nm}$ (accessible au colorant anionique méthylorange). Cette surface peut être estimée à partir de l'adsorption de BM qui est forte pour les carbones activés (CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150) Tableau IV-3 dont ses quantités maximales sont très similaires $\sim 300 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ Tableau IV-3. Ce Tableau montre que cette surface mésoporeuse

accessible au colorant anionique méthylorange augmente légèrement avec l'augmentation de rapport d'imprégnation d'acide phosphorique.

En conclusion, d'après leur texture poreuse les carbones activés peuvent être classés en fonction de leur capacité d'adsorption de colorant anionique méthylorange suivant l'ordre : CAP30 > CAP60 > CAP100 > CAP150 en accord avec les données expérimentales Figure IV-12.

Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption de colorant anionique méthylorange sur les Carbones activés, nous avons étudiés les isothermes d'adsorption à température ambiante (25°C) du colorant choisi sur les échantillons de carbones activés. Ces isothermes sont présentées à la Figure IV-12. Les résultats ont été analysés à l'aide des isothermes de Langmuir et de Freundlich:

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Où C_e et q_e respectivement sont les concentrations à l'équilibre dans l'adsorbat en phase liquide et solide, q_m est la capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir, K_L , K_F et n sont des constantes. Les équations des modèles peuvent être linéarisés.

$$(C_e / q_e) = (1 / q_m K_L) + (1 / q_m) C_e \quad (3)$$

et

$$\log q_e = \log K_F + (1 / n) \log C_e \quad (4)$$

Les paramètres correspondants sont présentés dans le tableaux IV-7 L'isotherme d'adsorption de Langmuir fournit la meilleure corrélation pour les systèmes CAP / colorant anionique (acide). Les courbes associées au modèle de Langmuir et Freundlich sont également représentés dans la Figure IV-13 et la Figure IV-14. Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est favorable ou défavorable. Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante :

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

C_0 est la concentration initiale en corps dissous colorant anionique de méthylorange (mg.L^{-1}) et k_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.mg^{-1}). L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

La constante de Langmuir K_L ($L \cdot mol^{-1}$) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction (ΔG en $J \cdot mol^{-1}$) qui représente la différence entre l'état initial du système (colorant anionique méthylorange libre en solution) et l'état final (colorant anionique méthylorange entièrement adsorbé). On utilise la relation :

$$\Delta G = - RT \ln K_L$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et T la température (K). Pour une réaction spontanée, la valeur de ΔG est négative (l'énergie croît au cours de la réaction). Cette valeur de ΔG est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de l'adsorbant pour le colorant [12]. [13].

Il convient de noter que la grandeur des valeurs de ΔG n'est pas dans la gamme d'adsorption multicouche [14]. [15], pour laquelle ΔG est généralement supérieure à $-20 \text{ KJ} \cdot mol^{-1}$

Références bibliographiques

- [1] Reffas Abdelbaki. Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse doctorat. Université mentouri-Constatine, (2010)
- [2] Molina-Sabio ; M,Caturla, F ; Rodriguez-Reinoso, F, 1995, Influence of the atmosphère used in carbonisation of phosphoric acid impregnated peach stones, *Carbon*, 33, 1180-1182.
- [3] Jagtoyen, M ; Derbyshire, F, 1998, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, *Carbon*, 36, 1085-1097.
- [4] Caturla, F ; Molina-Sabio, M ; Rodrigues-Reinoso, F, 1991, Préparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂, *Carbon*, 29 (7), 999-1007.
- [5] Hang P.T, Brindley G.W., Méthylène blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities, *Clays, Clay, Miner*, 1970, 18.
- [6] .Hang P.T ; Brindley G.W ; Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities, *Clays, Clay, Miner*, 1970, 18, p. 203-212.
- [7] Boehm H.P., Chemical identification of surface groups, in *Advances in Catalysis*, Vol 16, Academic press News-York, 1966, p.179-274.
- [8] Boehm H.P., Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 2002, 40, p.145-149.
- [9] Lopez-Ramon ; M.V, Stoeckli, F ; Moreno-Castilla, C ; Carrasco-Marin, F, 1999, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, 37, 1215-1221
- [10] Giles, C.H; Smith, D; Huitson, A, 1974, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part I. Theoretical, *J, Colloid Int, Sci*, 47, 755–765.
- [11] Giles, C.H; Dsilva, A.P; Easton, I.A, 1974, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, Part II. Experimental interpretation, *J, Colloid, Int, Sci*, 47, 766-778.
- [12] Noll K.E, Gounaris V, Hou W.S., *Adsorption theory in: Adsorption technology for air and water pollution control*, Vol 2, CRC Press, 1991, p.21.
- [13] Crittenden B.D, Thomas W.J., *Fundamentals of adsorption equilibria*, Vol 3, Elsevier, 1998, p.31.
- [14] Serpen, A., Atac, B., Gökmen, V., 2007, Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin, *J. Food Eng.*, 82 (3) 342-350.

[15] Bekci, Z; Seki, Y, Yurdakoc, M.K., 2006, Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF, J. Hazard. Mater., B133.

[16] David R. L, Handbook of chemistry and physics 84 edition (2003/2004), CRC Press, 2004.

[17] Tzong-Horng Liou. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. Chem. Eng



Conclusion

Conclusion

Conclusion générale

Le présent travail porte sur la fabrication et la caractérisation des carbones activés (charbons actifs) à partir d'un déchet d'arbre qui s'appelle l'orientalis. L'étude a été réalisée en deux parties, la première consiste en la fabrication des carbones activés (charbons actifs) par activation thermochimique de l'orientalis à 450°C en utilisant un agent activant d'hydratant (l'acide orthophosphorique H_3PO_4) puis la caractérisation texturale et chimique des matériaux adsorbants obtenus.

La deuxième étape est consacrée à des essais d'adsorption (isothermes d'adsorption) réalisés au cours de ce travail. L'objectif de notre travail est d'évaluer la possibilité de valoriser l'orientalis en l'activant afin d'obtenir des carbones activés (charbons actifs) performants dans le but d'éliminer le colorant anionique (acide) de méthylorange fréquemment utilisé dans la teinturerie des textiles. L'acide phosphorique présente l'avantage de favoriser le développement d'une texture mésoporeuse et microporeuse, avec un rendement meilleur que celui de l'activation physique. En revanche, ce mode d'activation thermochimique avait, jusqu'à maintenant, l'inconvénient de conduire à des carbones activés (charbons actifs) dotés de propriétés chimiques acides. Ce phénomène est attribué à la teneur élevée en phosphore et à des groupements fonctionnels oxygénés de surface.

Nous avons amélioré le procédé d'activation de l'orientalis par l'augmentation du rapport d'imprégnation jusqu'à 150%. Ce mode d'activation thermochimique de l'orientalis en présence d'acide phosphorique permet :

- l'amélioration du «burn-off» (ou % perte de masse) d'activation qui atteint ~ 73,9 % et par conséquent la diminution des teneurs d'oxygène et d'azote des carbones fabriqués.
- l'obtention de carbones activés (charbons actifs) presque de même surface mésoporeuse surface de BM
- Les valeurs de l'indice de l'iode sont diminuées avec l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide orthophosphorique, ceci est en bon accord avec les valeurs de l'indice d'iode trouvées dans la fabrication des carbones activés à partir d'autres biomasses de la bibliographie.
- la réalisation d'une activation notable à une température aussi faible (450 °C).
- la production de carbones activés (charbons actifs) qui possèdent une chimie de surface plus ou moins neutre (pH = 7,02 pour CAP150). De façon générale la caractérisation chimique des carbones activés (charbons actifs) fabriqués thermochimiquement à 450 °C a montré une légère acidité pour les carbones activés (charbons actifs) fabriqués par imprégnation aux rapport de 30%, 60%, et 100% et la neutralité pour le carbone activé (charbon actif) obtenu avec un rapport d'imprégnation de 150%.

Conclusion

- L'analyse par la spectroscopie IR TF montre que les carbones activés fabriqués (charbons actifs) possèdent des groupes de carboxyles et groupes des phénols ou alcools.

D'après les courbes des isothermes, l'adsorption significative du colorant anionique méthylorange montre que les carbones activés (charbons actifs) sont adaptés pour l'enlèvement de composés organiques de taille moyenne tels que les colorants.

L'enlèvement de colorant anionique méthylorange à pH=4 dépend essentiellement des caractéristiques texturales des carbones activés (charbons actifs) qui varient en fonction du rapport d'imprégnation phosphorique. Les différentes capacités des carbones activés fabriqués suivent l'ordre: CAP150 > CAP100 > CAP60 > CAP30.

Les isothermes d'adsorption de colorant anionique méthylorange ont été réalisées à une température de 25°C. Nous avons tentés de reproduire les données expérimentales en simulant les équations des isothermes de Langmuir et Freundlich par des équations linéaires. Le modèle de Langmuir est celui qui reproduit le mieux les données expérimentales. Ce modèle, possède un meilleur coefficient de corrélation que le modèle de Freundlich, à la température étudiée (25°C) pour tous les carbones activés (charbons actifs) fabriqués. Les valeurs de la constante de Langmuir KL sont indicatives d'une force d'interaction entre la surface du carbone activé (charbon actif) et le colorant anionique méthylorange qui augmente dans l'ordre CAP150 > CAP100 > CAP60 > CAP30. Ce résultat se traduit par l'existence d'un genou plus prononcé sur les isothermes d'adsorption lorsque la force d'interaction est plus élevée. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG déduites des simulations de Langmuir indiquent la nature spontanée d'adsorption de colorant anionique méthylorange sur les carbones activés (charbons actifs) fabriqués.

Résumé

Des carbones activés fabriqués par activation thermochimique à 450°C à partir de la noix d'arbre (l'orientalis) pour différents rapports d'imprégnation d'acide phosphorique (H_3PO_4) (30, 60, 100 et 150% en masse). Ces carbones activés ont été caractérisés, pour leur chimie de surface, par analyse IRTF, neutralisation sélective, mesure du point de charge nulle, mesure de pH ; et pour leur structure poreuse par un test d'iode et adsorption de bleu de méthylène. Dans cette étude la variation du rapport l'imprégnation conduit aux résultats suivants ;

-Des carbones activés (charbons actifs) presque de même surface mésoporeuse (surface de BM) ;

-Les valeurs de l'indice de l'iode sont diminuées avec l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide orthophosphorique.

-la production de carbones activés (charbons actifs) qui possèdent une chimie de surface plus

ou moins neutre (pH = 7,02 pour CAP150). De façon générale la caractérisation chimique des carbones activés (charbons actifs) fabriqués thermochimiquement à 450 °C a montré une légère acidité pour les carbones activés (charbons actifs) fabriqués par imprégnation aux rapport de 30%, 60%, et 100% et la neutralité pour le carbone activé (charbon actif) obtenu avec un rapport d'imprégnation de 150%.

D'après les courbes des isothermes, l'adsorption significative du colorant anionique méthylorange montre que les carbones activés (charbons actifs) sont adaptés pour l'enlèvement de composés organiques de taille moyenne tels que les colorants et les différentes capacités des carbones activés fabriqués ainsi que les valeurs de la constante de Langmuir K_L (indicatives d'une force d'interaction entre la surface du carbone activé et le colorant anionique méthylorange) suivent l'ordre: CAP150 > CAP100 > CAP60 > CAP30. Le modèle de Langmuir typique d'une adsorption monocouche. Ce modèle, possède un meilleur coefficient de corrélation que le modèle de Freundlich, à la température étudiée (25°C) pour tous les carbones activés (charbons actifs) fabriqués. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG déduites des simulations de Langmuir indiquent la nature spontanée d'adsorption de colorant anionique méthylorange sur les carbones activés (charbons actifs) fabriqués.

Mots clés : Noix d'arbre (l'orientalis) ; Carbones activés d' H_3PO_4 ; Chimie de surface ; porosité ; Adsorption d'un colorant anionique.

Abstract:

Activated carbons fabricated by thermochemical activation at 450 °C from the tree nut (*orientalis*) for different phosphoric acid impregnation ratios (H_3PO_4) (30, 60, 100 and 150% by mass). These activated carbons were characterized, for their surface chemistry, by IRTF analysis, selective neutralization, measurement of the zero charge point, measurement of pH; and for their porous structure by an iodine test and méthylène blue adsorption. In this study, the variation of the impregnation ratio leads to the following results ;

- Activated carbons (activated carbons) almost of the same mesoporous surface (BM surface);
- Iodine number values decrease with increasing orthophosphoric acid impregnation ratio;
- the production of activated carbons which have a more surface chemistry or less neutral (pH = 7.02 for CAP150). In général, the chemical characterization of activated carbons thermochemically fabricated at 450 ° C showed a slight acidity for activated carbons produced by impregnation at the ratios of 30%, 60%, and 100% and neutrality for activated carbon obtained with an impregnation ratio of 150%.

From the isothermal curves, the significant adsorption of the anionic dye methyl orange shows that the activated carbons are suitable for the removal of medium sized organic compounds such as dyes and the different capacities of the activated carbons produced in this way that the values of the Langmuir constant K_L (indicative of an interaction force between the surface of the activated carbon and the anionic dye methyl orange) follow the order: CAP150 > CAP100 > CAP60 > CAP30. The typical Langmuir model of a single layer adsorption. This model has a better correlation coefficient than the Freundlich model, at the temperature studied (25 °C) for all the activated carbons produced. The negative values of the free enthalpy of adsorption ΔG deduced from the Langmuir simulations indicate the spontaneous nature of adsorption of anionic dye methyl orange on the activated carbons produced.

Keywords: Tree nuts (*orientalis*) ; H_3PO_4 activated carbons ; Surface chemistry ; porosity ; Adsorption of an anionic dye.

المخلص :

الفحم المنشط المصنوع عن طريق التنشيط الكيميائي الحراري عند 450° م من أنوية شجرة أوريونتاليس (l'orientalis) بنسب تبلل مختلفة بحمض الفوسفوريك (H₃PO₄) (150,100,60,30% بالكتلة). تم تشخيص هذا الفحم المنشط لكيمياء سطحه بواسطة IRTF، المعادلة الانتقائية، قياس الأس الهيدروجيني لنقطة الشحن المعدومة وقياس الأس الهيدروجيني لهيكلها المسامي بواسطة اختبار اليود و امتزاز ازرق الميثيلين. في هذه الدراسة يؤدي اختلاف نسبة التبلل إلى النتائج التالية :

- الفحم المنشط له تقريبا نفس السطح المسامي (سطح BM).

- تنخفض قيم مؤشر اليود بزيادة نسبة التبلل بحمض الفوسفوريك .

- إنتاج الفحم المنشط الذي يحتوي على كيمياء سطحية متعادلة (الأس الهيدروجيني = 7.02 > CAP 150). بشكل عام أظهر التشخيص الكيميائي للفحم المنشط المصنوع كيموحراريا عند 450° م حموضة طفيفة للفحم المنشط الناتج عن التبلل بنسب 30% و 60% و 100% وتعاد للفحم المنشط المتحصل عليه (الناتج) عن نسبة التبلل 150%.

من منحنيات متساوي الدرجة يظهر الإمتزاز الكبير الملون الميثيل البرتقالي الأنوني أن الفحم المنشط مناسب لإزالة المركبات العضوية متوسطة الحجم مثلا للملونات والسعات المختلفة للفحم المنشط المنتج بهذه الطريقة , وكذلك قيم ثابت لانجموير K_L (التي تدل على قوة التجاذب بين سطح الفحم المنشط و ملون الميثيل البرتقالي الأنوني) تتبع الترتيب :

CAP 30 > CAP 60 > CAP 100 > CAP 150 نموذج لانجموير نموذجي لإمتزاز طبقة و حيدة الطبقة.

هذا النموذج له معامل ارتباط أفضل من نموذج فرنديش, عند درجة الحرارة المدروسة (25°م) لجميع الفحم المنشط المنتج , تشير القيم السلبية للانتالي الحر ΔG المستخلصة من محاكاة لانجموير إلى الطبيعة التلقائية لإمتزاز ملون الميثيل البرتقالي الأنوني على الفحم المنشط المنتج .

الكلمات المفتاحية :

أنوية شجرة l'orientalis، الفحم المنشط بـ H₃PO₄، كيمياء السطح المسامية، إمتزاز ملون أنيوني