

الجمهورية الشعبية الديمقراطية الجزائرية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
*Université Mohamed Boudiaf de M'sila*  
*Faculté des sciences*  
*Département de chimie*



Numéro de série : .....

Numéro d'inscription : DCHE/3C/03/20

**Thèse**

Présentée pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Spécialité : Chimie**

**Option : Chimie de l'environnement**

**THÈME**

***Élimination des polluants par des carbones activés dopés.***

Présenté par :

**BAASSOU ZOHRA**

Soutenue le : 25/09/2024

Devant le jury composé de :

<b>MERROUCHE Abdallah</b>	Professeur	Université de M'sila	Président
<b>REFFAS Abdelbaki</b>	Professeur	Université de M'sila	Encadreur
<b>TELLI Laid</b>	Professeur	Université de M'sila	Examinateur
<b>MESSAOUDI Abdelatif</b>	Professeur	Université Batna-1	Examinateur
<b>KHETTAF Sami</b>	MCA	Université Batna-1	Examinateur

## **Remerciement**

*Avant tout, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à DIEU le Tout-Puissant pour m'avoir donné la volonté, la force et la patience nécessaires à l'achèvement de ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Matériaux inorganiques de l'Université de M'sila. Je souhaite exprimer mes sincères remerciements et ma reconnaissance respectueuse à mon encadreur, **Monsieur REFFAS Abdelbaki**, Professeur à l'Université de M'sila, pour avoir accepté d'encadrer cette thèse, pour son suivi rigoureux et ses orientations précieuses tout au long de cette étude.*

*Je tiens également à adresser mes remerciements les plus sincères à **Madame BENMAHDI Fatiha**, Maître de conférence A à l'Université de Batna-1, pour son aide précieuse.*

*Je remercie tout particulièrement **Monsieur MERROUCHE Abdallah**, Professeur à l'Université de M'sila, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis également reconnaissante à **Monsieur TELLI Laid**, Professeur à l'Université de M'sila, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je souhaite remercier sincèrement **Monsieur MESSAOUDI Abdelatif**, Professeur à l'Université de Batna-1, pour avoir accepté de se joindre aux membres du jury.*

*Mes sincères remerciements vont également à **Monsieur KHETTAF Sami**, Maître de conférence A à l'Université de Batna-1, pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.*

*Je tiens à remercier **Monsieur BENHAYA Abdelhamid**, Professeur à l'Université de Batna-2, pour avoir mis à ma disposition son laboratoire respectif.*

*Je tiens à remercier particulièrement **Monsieur NOUI Fethi**, directeur technique au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) à Bousmail- Tipaza, ainsi que **Monsieur Aoulmi Fodhil**, ingénieur au même centre, pour la réalisation des mesures de la surface spécifique par la méthode de BET et la distribution des tailles des pores.*

*Un énorme merci à tous mes amies **BOUKHLOUF Meriem, BELLOULA Sara, NOUASSRIA Wafa, LALMI Afef, CHEMLELE Fatima**, et à toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail.*

*Mes remerciements spéciaux vont également à mes parents, mon mari, mes enfants, mes frères et sœurs, pour leur soutien et tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis.*

*Enfin, Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué, de près ou de loin, à l'élaboration de cette thèse.*

## ***DEDICACES***

*A mes parents*

*A mon mari Sabri*

*A mes filles Chahd Nour et Melina*

*A mes frères et sœurs*

*A tous mes amis.*

*A tous ceux qui me sont chers*

## Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHAPITRE I.....	1
Revue bibliographique.....	1
<b>I.1 Pollution des eaux par les éléments traces métalliques .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.1 Pollution des eaux par le chrome hexavalent .....</b>	<b>6</b>
I.1.1.1 Impact de Cr(VI) sur la santé et l'environnement.....	6
I.1.1.2 Les normes de rejet de Cr (VI) .....	7
<b>I.1.2 Pollution de l'eau par les colorant synthétiques.....</b>	<b>8</b>
I.1.2.1 Propriétés des colorants.....	8
<b>I.1.3 Regroupement et classification des colorants.....</b>	<b>10</b>
I.1.3.1 Classification chimique.....	10
I.1.3.2 Classification tinctoriale .....	13
<b>I.1.4 Impact des colorants artificiels sur l'environnement .....</b>	<b>17</b>
<b>I.1.5 Toxicité des colorants artificiels.....</b>	<b>18</b>
<b>I.1.6 Procédés d'élimination des effluents industriels .....</b>	<b>18</b>
I.1.6.1 Traitements biologiques.....	19
I.1.6.2 Traitements chimiques.....	19
I.1.6.3 Traitements physiques .....	19
<b>I.2 Adsorption.....</b>	<b>21</b>
I.2.1 Définitions de l'adsorption .....	21
I.2.2 Types de l'adsorption .....	21
I.2.3 Mécanisme de l'adsorption .....	21
<b>I.2.4 Facteurs influençant l'adsorption.....</b>	<b>22</b>
I.2.4.1 La surface spécifique.....	22
I.2.4.2 Le pH .....	22
I.2.4.3 Nature de l'adsorbat .....	23
I.2.4.4 Nature de l'adsorbant .....	23
I.2.4.5 Température.....	23
I.2.4.6 Polarité .....	23
<b>I.2.5 Isotherme de l'adsorption .....</b>	<b>24</b>
I.2.5.1 Classification des isothermes de l'adsorption (phase liquide).....	24
I.2.5.2 Modèles des isothermes de l'adsorption à l'équilibre.....	26

I.2.6	Etude cinétique .....	29
I.2.6.1	Modélisation cinétique de l'adsorption .....	29
I.3	Les adsorbants .....	32
I.3.1	Les argiles.....	32
I.3.2	Le gel de silice .....	33
I.3.3	Zéolithes .....	33
I.3.4	Alumine activée .....	33
I.3.5	Résines échangeuses d'ions.....	33
I.3.6	Biomatériaux.....	34
I.3.7	Charbon actif.....	34
I.3.7.1	Structure de charbon actif.....	34
I.3.7.2	Utilisation de charbon actif .....	36
I.3.7.3	Origine de charbon actif.....	36
I.3.7.4	Synthèse des charbons actifs .....	36
I.3.7.5	Classification des charbons actifs selon la porosité .....	39
I.4	Techniques d'analyses du charbon actif .....	41
I.4.1	Analyse MEB-EDX .....	41
I.4.2	Analyse par IRTF .....	42
I.4.3	Analyse par DRX.....	43
I.4.4	Adsorption-désorption de N <sub>2</sub> à 77 K .....	44
I.4.4.1	Étapes de l'analyse BET .....	44
I.4.4.2	Équation de Kelvin et hystérésis.....	45
I.4.4.3	Volume et taille des pores .....	45
I.4.4.4	Mesure des micropores .....	45
I.4.4.5	Distribution des tailles de pores.....	45
I.4.5	Indices de bleu de méthylène et d'iode.....	45
I.4.5.1	Indice de Bleu de Méthylène .....	46
I.4.5.2	Indice d'iode.....	46
I.4.6	Analyse par ATG .....	47
I.4.7	La neutralisation sélective (Méthode de Boehm).....	48
I.4.8	pH au point de charge nulle (pH <sub>PZC</sub> ) .....	48
CHAPITRE. II	.....	50
Synthèse et caractérisation des	.....	50

Charbons actifs.....	50
<b>II. Synthèse des charbons actifs et leurs caractérisations.....</b>	<b>50</b>
<b>II.1 Mode de préparation.....</b>	<b>50</b>
<b>II.2 Caractérisation .....</b>	<b>52</b>
<b>II.2.1 Caractérisation physique.....</b>	<b>52</b>
<b>II.2.1.1 Rendement d'activation thermochimique.....</b>	<b>52</b>
<b>II.2.1.2 Densité apparente.....</b>	<b>52</b>
<b>II.2.1.3 Densité relative (réelle) .....</b>	<b>53</b>
<b>II.2.1.4 Porosité (<math>\zeta</math>).....</b>	<b>53</b>
<b>II.2.1.5 Taux d'humidité .....</b>	<b>53</b>
<b>II.2.1.6 Conductivité.....</b>	<b>54</b>
<b>II.2.2 Caractérisation chimiques.....</b>	<b>55</b>
<b>II.2.2.1 pH du charbon actif .....</b>	<b>55</b>
<b>II.2.2.2 pH de point de charge nulle .....</b>	<b>55</b>
<b>II.2.2.3 Fonction des surfaces (Méthode de Boehm).....</b>	<b>57</b>
<b>II.2.2.4 Indice de bleu de méthylène et indice d'iode.....</b>	<b>59</b>
<b>II.2.2.5 Analyse élémentaire et structure morphologique MEB-EDX.....</b>	<b>62</b>
<b>II.2.2.6 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....</b>	<b>68</b>
<b>II.2.2.7 Analyse thermogravimétrique (ATG).....</b>	<b>69</b>
<b>II.2.2.8 Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF).....</b>	<b>71</b>
<b>II.2.2.9 Analyse comparative des charbons actifs CA-100 et CA-200 basée sur la technique d'adsorption/désorption de l'azote à 77,401K .....</b>	<b>74</b>
<b>CHAPITRE III.....</b>	<b>45</b>
<b>Application des charbons actifs préparés sur l'élimination du Cr (VI).....</b>	<b>45</b>
<b>III. Application des charbons actifs préparés sur l'élimination du Cr (VI).....</b>	<b>82</b>
<b>III.1 Préparation et complexation du Cr (VI).....</b>	<b>82</b>
<b>III.2 Analyse de chrome hexavalant.....</b>	<b>82</b>
<b>III.3 Établissement de la courbe d'étalonnage du Cr (VI) .....</b>	<b>82</b>
<b>III.4 Etude de l'adsorption du Cr (VI) sur les charbons actifs préparés .....</b>	<b>83</b>
<b>III.5 Optimisation des conditions d'adsorption du chrome hexavalent Cr (VI) sur charbons actifs.....</b>	<b>84</b>
<b>III.5.1 Effet de l'acidité du milieu sur l'adsorption du Cr (VI).....</b>	<b>84</b>
<b>III.5.2 Effet de la dose du CA sur l'adsorption du Cr(VI).....</b>	<b>86</b>
<b>III.5.3 Effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI).....</b>	<b>87</b>

III.5.4	Effet de la concentration initiale du Cr (VI) sur la quantité adsorbée par les CAs	91
III.5.4.1	Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les différents charbons actifs préparés	91
III.5.4.2	Modélisation des isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les différents CAs préparés	92
III.5.5	Effet de temps de contact sur l'adsorption du Cr(VI)	97
III.5.5.1	Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cr (VI)	98
III.5.6	Influence de la modification (dopage) de surface des CAs par Ethylènediamine (EDA) sur l'adsorption du Cr (VI)	103
III.5.7	Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les CA-EDAs	104
CHAPITRE IV		76
Application des CAs préparés sur l'élimination de l'AB-40		76
IV.	Application des CAs préparés sur l'élimination de l'AB-40.	109
IV.1	Propriétés physico-chimiques de l'acide bleu-40	109
IV.2	Courbe d'étalonnage du colorant acide bleu-40	110
IV.3	Etude de l'adsorption d'AB-40 sur les CAs préparés	112
IV.4	Optimisation des conditions de l'adsorption de colorant AB-40 sur les différents charbons actifs	113
IV.4.1	Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption d'AB-40	113
IV.4.2	Effet de pH sur l'adsorption d'AB-40	115
IV.4.3	Effet de la température sur l'adsorption d'AB-40	117
IV.4.4	Effet de la concentration initiale d'AB-40	119
IV.4.4.1	Les isothermes d'adsorption d'AB-40 sur les CAs préparés	121
IV.4.4.2	Modélisation des isothermes de l'adsorption d'AB-40 sur CAs	122
IV.4.5	Effet de temps de contact sur l'adsorption d'AB-40	124
IV.4.5.1	Modélisation de la cinétique de l'adsorption d'AB-40	125
IV.4.6	Influence du dopage des CAs préparés par EDA sur l'adsorption d'AB-40	132
IV.5	Comparaison de la capacité d'adsorption en AB-40 par les adsorbants préparés de cette étude avec différents adsorbants de la littérature	136
Conclusion générale		137
Références		144

## Liste des Figures :

Figures	Page
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>Figure. I.1.</b> structure chimique d'anthraquinone.	<b>10</b>
<b>Figure.I.2.</b> Structure chimique des colorants xanthènes.	<b>11</b>
<b>Figure.I.3.</b> Structure chimique de colorant indigoïde.	<b>11</b>
<b>Figure.I.4.</b> Structure chimique des colorants triphénylméthanés.	<b>12</b>
<b>Figure.I.5.</b> Structure chimique de colorant nitré et nitrosé.	<b>13</b>
<b>Figure.I.6.</b> Structure chimique du colorant acide.	<b>13</b>
<b>Figure.I.7.</b> Structure chimique d'un colorant basique.	<b>14</b>
<b>Figure.I.8.</b> Structure chimique d'un colorant réactif.	<b>15</b>
<b>Figure.I.9.</b> Structure chimique pour le colorant direct.	<b>15</b>
<b>Figure.I.10.</b> Structure chimique pour le colorant à mordant.	<b>16</b>
<b>Figure.I.11.</b> Structure chimique d'un colorant dispersé.	<b>17</b>
<b>Figure.I.12.</b> Les étapes de mécanisme de l'adsorption	<b>22</b>
<b>Figure.I.13.</b> Isotherme de classe S.	<b>24</b>
<b>Figure.I.14.</b> Isotherme classe H.	<b>25</b>
<b>Figure.I.15.</b> Isotherme de classe L.	<b>26</b>
<b>Figure.I.16.</b> Isotherme de classe C.	<b>26</b>
<b>Figure.I.17.</b> Caractéristiques fonctionnelles de surface du charbon actif.	<b>35</b>
<b>Figure.I.18.</b> représentation schématique d'une structure des charbons actifs, d'après Bansal et col.	<b>35</b>
<b>Figure.I.19.</b> Porosité du charbon actif.	<b>40</b>
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>Figure.II.1.</b> Diagramme schématique des différentes étapes de synthèse des charbons actifs (CAs).	<b>51</b>
<b>Figure.II.2.</b> Variation du pH final en fonction du pH initial : méthode de détermination des $pH_{PZC}$ des CAs préparés.	<b>56</b>
<b>Figure.II.3.</b> Groupes fonctionnels des CAs préparés.	<b>57</b>

<b>Figure. II.4a.</b> Analyse MEB des charbons actifs préparés (CAs).	<b>63</b>
<b>Figure. II.4b.</b> Analyse MEB des charbons actifs préparés (CAs).	<b>65</b>
<b>Figure II.4c.</b> Analyse MEB de charbon actif préparé CA-EDA-1004	<b>66</b>
<b>Figure.II.5.</b> Analyse EDX de composition élémentaire des surfaces de CAs préparés.	<b>67</b>
<b>Figure. II.6.</b> Diagrammes DRX des charbons actifs préparés.	<b>69</b>
<b>Figure.II.7.</b> Analyse thermogravimétrique (ATG) des CAs préparés.	<b>70</b>
<b>Figure. II.8.</b> Les spectres IRTF des CAs préparés.	<b>72</b>
<b>Figure II. 9a.</b> Isotherme d'adsorption (symbole x) /désorption (symbole o) de N <sub>2</sub> à 77,401 K sur le charbon actif CA-100.	<b>78</b>
<b>Figure II. 9b.</b> Isotherme d'adsorption (symbole x) /désorption (symbole o) de N <sub>2</sub> à 77,401 K sur le charbon actif CA-200.	<b>78</b>
<b>Figure II.10a.</b> Distribution différentielle de la taille des pores calculée par la méthode BJH à partir de la boucle de désorption de charbon actif préparé CA-100.	<b>79</b>
<b>Figure II.10b.</b> Distribution différentielle de la taille des pores calculée par la méthode BJH à partir de la boucle de désorption de charbon actif préparé CA-200.	<b>79</b>
<b>CHAPITRE III</b>	
<b>Figure. III.1.</b> Courbe d'étalonnage de Cr(VI).	<b>83</b>
<b>Figure.III.2.</b> Effet du pH sur l'adsorption du Cr (VI) dans les charbons actifs (CAs) préparés : durée = 2h, température ambiante et concentration initiale en Cr (VI) = 100 mg.L <sup>-1</sup> .	<b>85</b>
<b>Figure.III.3.</b> Diagramme de répartition des espèces du chrome.	<b>86</b>
<b>Figure.III.4.</b> Effet de la dose des charbons actifs (CAs) sur l'adsorption du Cr (VI) : pH = 2, temps = 2 h, température ambiante et concentration initiale de Cr (VI) = 100 mg.L <sup>-1</sup> .	<b>87</b>
<b>Figure.III.5.</b> Effet de temps de contact sur l'adsorption du Cr(VI).	<b>89</b>
<b>Figure.III.6.</b> Représentation de ln K <sub>L</sub> en fonction de (1/T).	<b>89</b>
<b>Figure.III.7.</b> Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les ACs préparés : dose de CA = 2 g/L, pH= 2, temps de contact = 2 h et température ambiante.	<b>92</b>

<b>Figure.III.8.</b> Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du Cr(VI) sur CAs.	<b>93</b>
<b>Figure.III.9.</b> Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) sur CAs.	<b>94</b>
<b>Figure.III.10.</b> Effet du temps de contact d'adsorption du Cr (VI) sur les CAs préparés : dose de CAs = 2g/L, pH = 2, température ambiante et concentration de Cr (VI) = 100 mg/L.	<b>97</b>
<b>Figure.III.11.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre du Cr (VI) sur les cinq charbons actifs préparés.	<b>99</b>
<b>Figure.III.12.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de pseudo deuxième-ordre du Cr (VI) sur les cinq charbons actifs préparés.	<b>99</b>
<b>Figure. III.13.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du Cr (VI) sur les cinq charbons actifs préparés.	<b>100</b>
<b>Figure.III.14.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle de diffusion intra-particulaire du Cr (VI) sur les cinq charbons actifs préparés.	<b>100</b>
<b>Figure.III.15.</b> Constantes des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre et valeurs de $q_e$ théoriques et expérimentales obtenues pour l'élimination du Cr (VI) par les CAs préparés.	<b>101</b>
<b>Figure.III.16.</b> Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les ACs modifiés par EDA : dose de CA = 2 g/L, pH= 2, temps de contact = 2 h et température ambiante.	<b>104</b>
<b>Figure.III.17.</b> Ajustement linéaire du modèle d'isotherme de Langmuir d'adsorption du Cr (VI) sur les CAs modifiés par l'EDA.	<b>104</b>
<b>Figure.III.18.</b> Ajustement linéaire du modèle d'isotherme de Freundlich d'adsorption du Cr (VI) sur les CAs modifiés par l'EDA.	<b>105</b>
<b>Figure.III.19.</b> Spectres IRTF des CA-EDAs.	<b>108</b>
<b>CHAPITRE IV</b>	
<b>Figure.IV.1.</b> Structure chimique développée du colorant acide Bleu-40.	<b>109</b>
<b>Figure.IV.2.</b> Spectre d'adsorption UV-VIS d'AB-40.	<b>111</b>
<b>Figure.IV.3.</b> Courbe d'étalonnage d'acide Bleu 40.	<b>112</b>
<b>Figure.IV.4.</b> Effet de la dose de l'adsorbant sur la quantité d'adsorption d'AB-40.	<b>114</b>

<b>Figure.IV.5.</b> Effet de la dose de CAs sur le pourcentage d'adsorption d'AB-40: V=25 mL, C= 100 mg/L, temps de contact 2h, T = 25°C.	<b>115</b>
<b>Figure.IV.6.</b> Effet de pH sur le pourcentage d'adsorption d'AB-40 : V=25 mL, C = 100 mg/L, temps de contact 2h, T = 25°C.	<b>117</b>
<b>Figure.IV.7.</b> Evolution de la quantité d'adsorption d'AB-40 en fonction de la température : V=25 mL, C = 100 mg/L, temps de contact 2h, Vitesse = 300tour/min.	<b>118</b>
<b>Figure.IV.8.</b> Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de colorant AB-40 : V= 25 mL, m = 0,03 g, temps de contact 2h, Vitesse= 300 t/min et t = 25°C.	<b>120</b>
<b>Figure.IV.9.</b> Isotherme d'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs préparés : V=25 mL, m= 0,03 g, temps de contact 2h, Vitesse = 300 t/min et t = 25°C.	<b>122</b>
<b>Figure.IV.10.</b> Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption d'AB-40 sur CAs à 25°C.	<b>123</b>
<b>Figure.IV.11.</b> Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption d'AB-40 sur CAs à 25°C.	<b>124</b>
<b>Figure.IV.12.</b> Cinétiques d'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs préparés.	<b>126</b>
<b>Figure.IV.13.</b> Modélisation des cinétiques d'adsorption de pseudo-premier ordre d'AB-40 sur les différents charbons actifs.	<b>129</b>
<b>Figure.IV.14.</b> Modélisation des cinétiques d'adsorption par le modèle de diffusion intraparticulaire d'AB-40 sur les charbons actifs préparés.	<b>129</b>
<b>Figure.IV.15.</b> Modélisation des cinétiques d'adsorption d'Elovich d'AB-40 sur les charbons actifs préparés.	<b>130</b>
<b>Figure.IV.16.</b> Modélisation des cinétiques d'adsorption de pseudo-deuxième- ordre d'AB-40 sur les différents charbons actifs.	<b>130</b>
<b>Figure. IV.17.</b> Comparaison entre les quantités d'adsorption expérimentales ( $q_{e,exp}$ ) et calculées ( $q_{e,the}$ de 1 <sup>er</sup> ordre et $q_{e,the}$ de 2 <sup>ème</sup> ordre) pour l'adsorption d'AB sur les charbons actifs préparés.	<b>131</b>
<b>Figure. IV.18.</b> Effet de la concentration initiale sur l'adsorption d'AB-40 par les charbons actifs dopés (fonctionnalisés) par EDA.	<b>135</b>
<b>Figure. IV.19.</b> Isothermes d'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs dopés (fonctionnalisés) par EDA.	<b>135</b>

<b>Figure.IV.20.</b> Isothermes de Langmuir de l'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs dopés (fonctionnalisés) par EDA.	<b>136</b>
<b>Figure.IV.21.</b> Isothermes de Freundlich de l'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs dopés (fonctionnalisés) par EDA.	<b>136</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>Page</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>Tableau.I.1:</b> concentration de chrome dans les eaux potables et les eaux industrielles.	<b>8</b>
<b>Tableau.I.2:</b> Les principaux groupements auxochromes et chromophores	<b>9</b>
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>Tableau. II.1:</b> Caractérisation physique des CAs préparés.	<b>54</b>
<b>Tableau. II.2:</b> Caractérisation chimique des CAs préparés.	<b>59</b>
<b>Tableau. II.3:</b> Valeurs de l'indice de bleu de méthylène, de l'indice de l'iode et du surface de bleu de méthylène (SMB).	<b>62</b>
<b>Tableau. II.4:</b> Analyse élémentaire EDX des surfaces des CAs préparés.	<b>68</b>
<b>Tableau.II.5:</b> propriétés de texture obtenues par des études d'adsorption/désorption de N <sub>2</sub> à 77,401K.	<b>76</b>
<b>CHAPITRE III</b>	
<b>Tableau.III.1.</b> Paramètres thermodynamiques des charbons actifs préparés (CAs).	<b>90</b>
<b>Tableau.III.2:</b> Constantes des isothermes d'adsorption du Cr(VI) par CAs préparés.	<b>95</b>
<b>Tableau III.3.</b> Comparaison de charbon actif préparé (CA-100) avec d'autres charbons actifs de la littérature.	<b>96</b>
<b>Tableau.III.4:</b> Constantes des isothermes d'adsorption pour l'élimination du Cr(VI) par des CAs préparés.	<b>102</b>
<b>Tableau.III.5:</b> Constantes d'isotherme d'adsorption du Cr(VI) sur les CA modifiés par l'EDA (CA-EDAs) préparés.	<b>106</b>
<b>CHAPITRE IV</b>	
<b>Tableau IV.1:</b> Caractéristiques et propriétés principales du colorant Acide Bleu-40.	<b>110</b>
<b>Tableau.IV.2:</b> Courbe d'étalonnage d'acide bleu-40.	<b>111</b>
<b>Tableau.IV.3:</b> Paramètres thermodynamiques des charbons actifs préparés.	<b>119</b>
<b>Tableau.IV.4:</b> Les paramètres de modélisation des isothermes d'adsorption d'AB-40 sur charbons actifs préparés (Langmuir, Freundlich).	<b>125</b>

<b>Tableau.VI.5:</b> Comparaison des paramètres des modèles cinétiques pour les charbons actifs préparés.	<b>132</b>
<b>Tableau IV.6:</b> Paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs dopés (fonctionnalisés).	<b>137</b>
<b>Tableau.IV.7:</b> Comparaison de la capacité d'adsorption en AB-40 par les CAs et CA-EDAs préparés avec différents adsorbants.	<b>138</b>

## Liste des abréviations et des symboles

ABS : Absorbance

BET : Brunauer, Emmet et Teller

BM : Blue de méthylène

AB-40 : Acide bleu 40

CA : Charbon actif

CAs : Charbons actifs.

PH<sub>pzc</sub> : pH de point de charge nulle

IR : Infrarouge

IRTF : Infrarouge de transformé de fourier

X<sub>P</sub> : Rapport d'imprégnation

$\Delta G$  : Energie libre molaire de réaction (en J.mol<sup>-1</sup>)

ATG : Analyse thermogravimétrique

MEB : Microscopie électronique à balayage

N<sub>A</sub> : Nombre d'Avogadro

R : Constante de gaz Parfaits

R<sub>L</sub> : Facteur de séparation sans dimension

S<sub>BM</sub> : air de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM

t : Temps

T : Température

UV : Ultraviolet

EDA : éthylènediamine.

FC : Ficus Carica

EPA : Environmental Protection Agency

OMS : Organisation Mondiale de Santé

DRX : Diffraction des Rayons X

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de tiges de palmier (mg/g)

$q_0$  : quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

$C_0$  : Concentration initiale (mg/L)

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

$K, n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbat et du charbon concerné

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-ordre 1 (g/mg.h)

$k_2$  : constante de vitesse apparente du second ordre 2 (g/mg.h)

$\Delta S^\circ$  : variation de l'entropie standard (J/mol.K)

$\Delta H^\circ$  : variation de l'enthalpie standard (kJ/mol)

$\Delta G^\circ$  : variation de l'énergie libre de Gibbs standard (kJ/mol)

H : taux d'humidité (%)

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **Introduction**

L'expansion rapide de l'activité industrielle a entraîné la contamination du milieu aquatique par une large gamme de produits chimiques toxiques et dangereux [1-3]

Diverses industries, notamment celles impliquées dans le tannage du cuir, la teinture des textiles, la production de pigments, la fabrication de batteries et la production de peintures, sont connues pour produire des déchets liquides fréquemment contaminés par des matières dangereuses, comme par exemple les colorants synthétiques et les éléments traces métalliques[4-6].

Les industries de la tannerie et du textile sont largement considérées comme des sources potentielles de pollution en raison de la quantité et de la complexité des eaux usées qu'elles génèrent [7].

Une gestion et un traitement efficaces des eaux usées sont essentiels pour atténuer l'impact environnemental de ces sources de polluants et pour garantir une élimination et une conservation sûres de l'eau. Résoudre ce problème nécessite des approches innovantes, et des recherches récentes ont apporté des contributions significatives dans le domaine de la détection et de l'élimination des polluants [4, 5]. Parmi ces polluants, les métaux lourds se distinguent comme des contaminants inorganiques très dangereux, même lorsqu'ils sont présents en faibles concentrations dans des solutions aqueuses [6]. Ces métaux ont de longues demi-vies et ne peuvent pas être dégradés [7]. Le chrome se trouve sous deux formes : Cr (III) trivalent et Cr (VI) hexavalent.

Les sources de chrome dans les eaux usées sont diverses et peuvent provenir de diverses origines industrielles, municipales et naturelles.

Le Cr (VI) hexavalent est particulièrement nocif dû à la fois à son potentiel d'oxydoréduction élevé et sa mobilité transmembranaire notable, le classant comme cancérogène du groupe I [8]. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a établi des lignes directrices strictes, fixant des limites de 0,05 mg/L pour le Cr (VI) dans l'eau potable et de 0,1 mg/L pour les eaux de surface [9].

Les sources de chrome dans les eaux usées sont diverses et peuvent provenir de diverses origines industrielles, municipales et naturelles. Des industries telles que le placage de métal, les tanneries et la fabrication de produits chimiques contribuent à des quantités importantes de chrome à travers

leurs processus [10]. Les eaux usées municipales contiennent également du chrome provenant de sources domestiques, comme les produits ménagers. Les sources naturelles, telles que les sédiments géologiques et les dépôts atmosphériques, peuvent introduire des traces de chrome dans les eaux usées.

Parmi ces polluants également, les colorants sont toxiques et persistants dans l'environnement [11]. La production mondiale de colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes par an [12]. Parmi plusieurs familles de colorants synthétiques, les colorants acides hydrosolubles sont les plus utilisés (70 %). Ces derniers sont très stables et non dégradables, notamment du fait de la présence de noyaux aromatiques dans leurs molécules. En l'absence de traitement efficace par les méthodes conventionnelles, les eaux usées des bains de teinture sont parfois réutilisées à des fins d'irrigation dans les pays aux ressources en eau limitées. Une fois rejetés dans le milieu aquatique, les colorants sont très nocifs pour la faune et la flore, et ont parfois un effet mutagène et cancérigène. Pour cette raison, les eaux usées contenant des colorants résiduels nécessitent un traitement qui peut être réalisé par des techniques physicochimiques (adsorption, floculation / coagulation, précipitation, ...) [12].

Des méthodes comprenant la coagulation/floculation [13], la précipitation [14], l'adsorption [15], l'échange d'ions [16], l'osmose inverse [17] et la filtration sur membrane [18] sont utilisées pour éliminer le Cr (VI) des eaux usées. Le processus d'adsorption a été identifié comme la méthode la plus efficace et la plus durable sur le plan environnemental [19]. La possibilité de régénérer les adsorbants lorsque cela est nécessaire est un autre avantage [8]. L'utilisation de divers adsorbants pour l'épuration des eaux usées, tels que la bentonite [20], la silice mésoporeuse [21], la résine dérivée de l'acide humique [22], nanoadsorbants [23], les matériaux composites [24, 25], les nanocomposites [26], les biosorbants [27, 28] et les charbons actifs [29, 30] ont fait l'objet de recherches approfondies ces dernières années.

Le charbon actif (CA) apparaît comme un matériau remarquablement important avec diverses applications dans divers domaines, notamment le stockage d'énergie [31-33] et le traitement des eaux usées. Son importance est attribuée à des facteurs tels qu'une grande aire de surface, une rentabilité, une réactivité élevée et un impact environnemental négatif minimal [34, 35], a une efficacité considérable dans l'élimination du chrome hexavalent de l'eau [36-38] et des colorants

acides [39]. De plus, l'exploration de l'amélioration du charbon actif (CA) par modification de surface avec différents produits chimiques, notamment des acides, des bases et des polymères, ajoute une dimension intéressante en raison de son potentiel à améliorer l'efficacité du CA [40, 41]. Grâce à une série de procédures, le charbon actif peut être produit à partir de n'importe quelle source de matériau ayant une concentration élevée en carbone [42]. Ces procédures transforment les matériaux carbonés en une substance hautement poreuse et adsorbante. Selon Liang et col [43], le bois est la matière première la plus utilisée pour la production de charbon actif [44], suivi par les déchets agricoles. Diverses formes de déchets agricoles, notamment les graines [45, 46], les feuilles [47, 48], les écorces [49, 50] et les tiges [51], les biodéchets dérivés du café [52], la sciure de bois [53] et les épis de maïs [54, 55] ont été exploités pour la production de CA. Cette étude se concentre spécifiquement sur l'utilisation des feuilles comme source de biomasse pour la production de CA. L'importance des feuilles en tant que précieux précurseurs dans la production de matériaux est soulignée par diverses études qui explorent leurs propriétés et applications distinctes [56-59].

La carbonisation et l'activation sont les deux étapes principales impliquées dans la fabrication du charbon actif. La première étape consiste à chauffer des matériaux carbonés au-delà de 600°C sans oxygène afin de les transformer en produits carbonés solides [60]. L'activation physique ou l'activation chimique pour augmenter la porosité et la surface du charbon actif constitue la deuxième phase. L'activation physique est un processus de fabrication de charbon actif moins efficace et plus coûteux que l'activation chimique. Généralement, l'activation chimique est utilisée pour produire des charbons actifs avec de grands volumes de pores et de grandes aires de surface [61, 62]. L'imprégnation d'une matière première avec un agent activant et son chauffage ultérieur à température relativement élevée constituent le processus d'activation chimique. En créant des pores dans la matière première par une réaction d'agent activant, l'aire de la surface et la capacité d'adsorption sont augmentées. L'hydroxyde de potassium (KOH), l'hydroxyde de sodium (NaOH), le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) et l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) sont les agents activateurs les plus souvent utilisés. Le dernier présente de nombreux avantages par rapport aux autres agents chimiques, notamment une efficacité élevée, un acide non corrosif, un respect relatif de l'environnement, une facilité d'utilisation et un prix abordable. Il produit du charbon actif avec une variété de tailles de pores des aires de surface élevées [63, 64].

L'objectif de cette étude se concentre sur l'activation chimique d'un déchet agricole « feuilles de Ficus carica », en utilisant  $H_3PO_4$  comme agent activant pour une gamme de taux d'imprégnation (30, 60, 100, 150 et 200 %) pour produire des charbons actifs. Les CAs préparés ont été caractérisés en utilisant DRX, MEB-EDX, ATG, IRTF, BET, indice d'iode, indice de bleu de méthylène (BM),  $pH_{pzc}$  et titrage Boehm. À l'aide d'un processus d'adsorption en batch, les CAs préparés ont été utilisés pour éliminer le Cr (VI) et d'AB-40 d'un milieu aqueux. Il a été étudié comment différents paramètres, notamment le dosage de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration des polluants (Cr (VI) et AB-40) et le temps de contact, affectent le processus d'adsorption.

L'éthylènediamine (EDA) a été utilisée pour modifier les surfaces des CAs préparées afin d'améliorer leurs performances. En outre, les isothermes d'adsorption du Cr (VI) et d'AB-40 à l'équilibre sur les CAs non modifiés et modifiés par l'EDA (CAs-EDAs) ont été étudiées.

Le premier chapitre de la thèse aborde une revue bibliographique concernant les colorants de textiles, le phénomène d'adsorption en phase liquide, le charbon actif et les techniques d'analyse.

Dans le deuxième chapitre de la thèse, nous commençons par décrire le processus d'activation des feuilles de Ficus Carica par imprégnation à l'acide phosphorique, suivi de la caractérisation de chimie de surface et texturale des matériaux obtenus. Les charbons actifs ont été caractérisés d'une part vis-à-vis de leur chimie de surface par titrage Boehm, des mesures de pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ), ATG, IRTF, EDX et d'autre part, en ce qui concerne leur structure poreuse, par indice de bleu de méthylène (BM), mesure de l'indice d'iode et l'adsorption/désorption de l'azote à 77,40 K et MEB ainsi qu'une analyse structurale par DRX.

Le troisième chapitre de la thèse se consacre à l'étude de l'adsorption de chrome hexavalent sur les charbons actifs synthétisés et étude de l'influence du dopage des CAs par Ethylènediamine (EDA) sur l'adsorption de Cr(VI) (isothermes d'adsorption). Nous avons étudié les cinétiques et les isothermes (concentration initiale) d'adsorption ainsi que l'effet de certains paramètres du milieu réactionnel aqueux tels que le pH, la dose de charbons actifs CAs ainsi que la température.

Le quatrième chapitre de la thèse se consacre à l'étude de l'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs synthétisés et étude de l'influence du dopage des CAs par Ethylènediamine (EDA) sur l'adsorption d'AB-40 (isothermes d'adsorption). Nous avons étudié les cinétiques et les isothermes

(concentration initiale) d'adsorption ainsi que l'effet de certains paramètres du milieu réactionnel aqueux tels que le pH, la dose de charbons actifs CAs ainsi que la température.

---

# **CHAPITRE I**

## **Revue bibliographique**

---

## **I.1 Pollution des eaux par les éléments traces métalliques**

Les métaux dont la densité  $> 5 \text{ g/cm}^3$  sont appelés métaux lourds. [65]. Les métaux lourds dans les domaines environnementaux liées à la toxicité et à la pollution.

La Commission européenne a déclaré que tout composé contenant de l'antimoine, de du mercure, l'arsenic, du plomb, du cadmium, du chrome (VI), du cuivre, du tellure, du nickel, du thallium, du sélénium et de l'étain, ainsi que ces matériaux dans leur forme métallique, sont classés comme substances dangereuses [66]. Ces éléments ont été classés parmi les polluants hautement toxiques en raison de leur caractère non dégradable [67], ce qui entraîne leur persistance et leur accumulation dans les organismes vivants, et leur amplification biologique consécutive au sein des chaînes trophiques même lorsqu'ils sont présents en faibles concentrations [68]. Par conséquent, des actions immédiates doivent être entreprises pour atténuer les effets néfastes de la pollution par les éléments traces métalliques sur l'écosystème et la santé publique.

### **I.1.1 Pollution des eaux par le chrome hexavalent**

Le chrome, un métal lourd hautement toxique et nocif pour l'homme [69]. Il existe deux types de chrome dans la nature, le Cr (VI) et Cr (III) [70].

Le chrome, à un potentiel d'oxydation élevé et une mobilité transmembranaire notable, ce qui augmente sa toxicité. [8, 71]. Deux formes de chrome sont présentes, à savoir le Cr(III) trivalent et le Cr(VI) hexavalent [71, 72]

#### **I.1.1.1 Impact de Cr(VI) sur la santé et l'environnement**

La concentration du chrome détermine sa toxicité et aussi son niveau d'oxydation, le Cr(VI) étant plus nocif que le Cr (III). Ce dernier est indispensable aux organismes vivants, car il contribue au métabolisme des glucides et à l'activation de l'insuline, une consommation excessive de chrome (III) peut également entraîner des éruptions cutanées, une anémie et un cancer. L'exposition au chrome à travers l'eau, la poussière ou des particules de sol peut provoquer des allergies cutanées.

Des examens toxicologiques sur plusieurs études sur divers organismes ont révélé que des concentrations de chrome (VI) dépassant 100 mg/kg de poids peuvent être mortelles pour les

humains [73]. Le Cr(VI) représente un risque majeur pour la santé, particulièrement pour les personnes employées dans les industries de l'acier et du textile. Les fumeurs de tabac courent également un risque accru d'être exposé au chrome. Le chrome (VI) peut entraîner d'autres effets indésirables tels que des éruptions cutanées, des troubles gastro-intestinaux tels que des maux d'estomac et des ulcères, des problèmes respiratoires, une diminution de l'efficacité du système immunitaire, et des lésions rénales et hépatiques ; il peut également provoquer des mutations génétiques et déclencher l'apparition du cancer [74].

En effet, les plantes ont tendance à absorber principalement du chrome (III) car il est indispensable à leur développement. Cependant, si la concentration de chrome dépasse un seuil critique, cela peut entraîner des conséquences néfastes. Bien que le chrome ne soit pas reconnu pour sa tendance à s'accumuler au sein de l'anatomie des organismes aquatiques, il peut néanmoins être nocif pour les poissons qui fréquentent les eaux de surface adjacentes aux sites de rejet industriel où cet élément est présent en concentrations élevées. En outre, les animaux exposés au chrome peuvent entraîner une multitude de problèmes de santé, incluant une altération de la fonction respiratoire, une réduction des capacités de lutte contre les maladies, des malformations du développement, une diminution de la fertilité ou l'émergence de tumeurs.

#### **I.1.1.2 Les normes de rejet de Cr (VI)**

Les normes de concentration de chrome dans les eaux destinées à la consommation et les eaux industrielles fixées par l'Agence de protection de l'environnement (EPA) des États-Unis[75], l'Organisation mondiale de la santé (OMS) [76] et la recommandation algérienne figurent dans le tableau I.1.

**Tableau.I.1:** concentration de chrome dans les eaux potables et les eaux industrielles [75, 76].

<b>Concentration du chrome dans:</b>	<b>OMS (mg/L)</b>	<b>EPA (mg/L)</b>	<b>Recommandations Algériennes (mg/L)</b>
<b>Les eaux industrielles après traitement</b>	0,05	0,10	0,5
<b>Les eaux potables</b>	0,05	0,05	0,05

### **I.1.2 Pollution de l'eau par les colorant synthétiques**

Les colorants artificiels organiques sont des substances utilisées dans une multitude de domaines industriels, notamment les industries automobile, chimique, stationnaire et en particulier le textile. Le degré d'attraction entre les textiles et les chromogènes varie en fonction de la composition chimique des colorants et les caractéristiques des fibres sur lesquelles ils sont appliqués sont des facteurs déterminants. Ces colorants sont éliminés par les effluents liquides, qui souvent déversés directement dans les cours d'eau sans subir aucun traitement préalable. Ces décharges imposent un problème majeur de santé et d'environnement, car la majorité des colorants sont délétères [77].

#### **I.1.2.1 Propriétés des colorants**

Un colorant, qu'il soit d'origine naturelle ou créé synthétiquement, à la propriété de conférer une teinte durable à une matière grâce à son adhérence. Pour qu'une substance soit classée comme un colorant, il est essentiel que ses molécules présentent à la fois des groupes chromophores et des auxochromes [78].

Un colorant est une substance très colorée qui se dissout et se disperse dans un milieu [79] pour lui donner de la couleur par absorption ou réflexion du rayonnement lumineux visible [80].

Les colorants ont la propriété d'absorber le rayonnement lumineux entre 380 et 750 nm. La lumière blanche transformé sous forme de lumière colorée, qui peut être obtenue par réflexion sur un objet, par diffusion ou transmission, Cela se produit quand certains groupes d'atomes, appelés chromophores, captent de manière sélective de l'énergie. Les chromogènes, ou molécules de

colorant, sont des exemples de chromophores. L'intensité d'une couleur est déterminée par le degré de facilité avec lequel le groupe chromophore donne un électron. Les groupes auxochromes, qui sont des groupes supplémentaires d'atomes de chromogène, peuvent soit modifier soit intensifier la couleur en raison de leur association avec le chromophore. Les chromophores sont constitués de complexes de métaux de transition ou de systèmes de liaisons conjuguées. Les différences entre les colorants proviennent des combinaisons d'orbitales moléculaires. Le coloration est liée aux transitions réalisables entre les niveaux d'énergie distinctifs de chaque molécule suite à l'absorption du rayonnement lumineux [81].

Les groupes Principales auxochromes et chromophores sont exposés dans tableaux I-2.

**Tableau.I.2:** Les principaux groupements auxochromes et chromophores [82].

<b>Groupements chromophores</b>	<b>Groupements auxochromes</b>
Vinyl (-C=C-)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitroso (-N-OH ou -NO)	Diméthyl-amino [-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
Nitro (=NO-OH ou -NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulphur (>C=S)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Azo (-N=N-)	Groupements qui donne les électrons

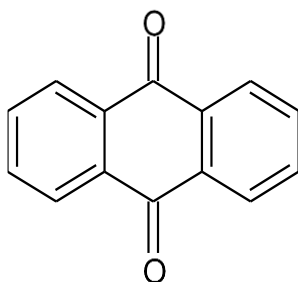
### I.1.3 Regroupement et classification des colorants

Les colorants artificiels sont regroupés en fonction de deux bases, classification chimique baser sur la composition chimique et classification tinctoriale baser sur la technique d'application des colorants sur les substances.

#### I.1.3.1 Classification chimique

##### I.1.3.1.1 Les colorant anthraquinonique

Les anthraquinones sont des sous-produits de l'anthracène trouvés dans certaines plantes. Ce groupe de colorant est composé d'une molécule principale qui est l'anthraquinone avec un groupe chromophore  $>C=O$  sur un cycle quinone qui agit comme un chromogène. Ces colorants sont utilisés pour colorer les fibres de polyester, de triacétate, de cellulose et d'acétate. Ils sont utilisés conjointement avec des colorants azoïques jaunes et rouges en raison de leurs nuances de bleu et de turquoise. Bien que les méthodes utilisées pour les synthétiser soient complexes, les colorants de classe anthraquinoniques ont une large gamme d'utilisations, en particulier, lorsque leur stabilité de couleur dépasse celle des colorants azoïques, tout en étant proposés à des prix comparables. Ils présentent la plus grande stabilité aux agents chimiques et à la lumière et sont classés parmi les colorants les plus stables.

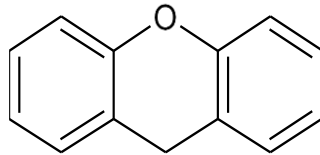


**Figure.I.1.** Structure chimique d'anthraquinone.

##### I.1.3.1.2 Colorant azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'un groupe azoïque ( $-N=N-$ ) qui connecte deux structures en anneau benzénique au sein de la molécule. Ce groupe de colorants est actuellement le plus étendu dans son application, puisqu'il représente plus de la moitié des

colorants produits dans le monde [83]. Ces colorants azoïques sont classés en différents groupes, y compris les colorants basiques.

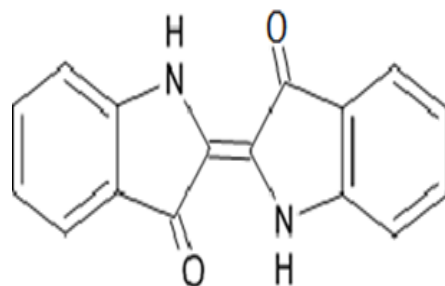


**Figure.I.2.** Structure chimique des colorants xanthènes.

### I.1.3.1.3 Colorants indigoïdes

Le nom de colorants indigoïde est attribuée à la plante indigo, dont ces colorants sont dérivés. Il

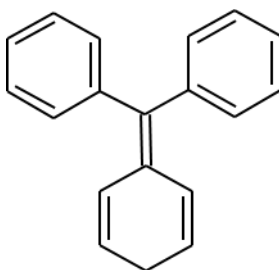
Il est notable que les composants chimiques tels que le sélénium, le soufre, et les dérivés oxygénés du bleu indigo provoquent des effets hypochromiques significatifs, menant à une gamme de couleurs qui s'étend de l'orange au turquoise. La polyvalence des colorants indigoïdes est attestée par leurs applications en tant que colorants textiles, additifs dans les produits pharmaceutiques et les confiseries, et même dans le domaine du diagnostic médical [84].



**Figure.I.3.** Structure chimique de colorant indigoïde.

#### I.1.3.1.4 Colorants triphénylméthanés

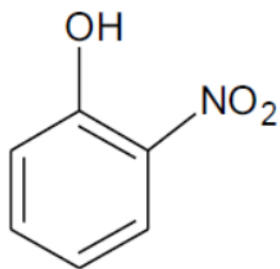
Les colorants triphénylméthaniques, c'est une famille de colorants faits en laboratoire qui viennent du triphénylméthane, une sorte de molécule où y'a un atome de carbone au milieu qui est attaché à trois grosses parties appelées cycles phényles. Cette configuration fondamentale est présente dans une vaste gamme des substances colorées d'origine organique. Ils sont les premiers colorants synthétiques. À l'heure actuelle, ils les colorants azoïques et anthraquinoniques sont beaucoup plus importants, mais ils ont tout de même une grande valeur commerciale car ils offrent une large gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont largement employés dans divers secteurs industriels du papier et du textile afin de colorer des tissus tels que la laine, le nylon, le coton et la soie. Leur utilisation n'est pas limitée à l'industrie, car ils sont également utilisés utilisé dans le domaine médical comme antifongique chez le poisson et la volaille et marqueur biologique [84].



**Figure.I.4.** Structure chimique des colorants triphénylméthanés.

#### I.1.3.1.5 Colorants nitrosés et nitrés

Un colorant nitrosé et nitré se particularise par l'apparition d'un groupe nitro ( $-NO_2$ ) situé ortho par rapport à un donneur d'électrons, ce qui donne une structure moléculaire simple. Les colorants ou pigments anioniques dispersés, limités aux teintes jaunes et brunes, sont sous-tendus par ces composés nitrés. Malgré leur présence, ces colorants ont une application industrielle limitée et ne sont pas largement utilisés.

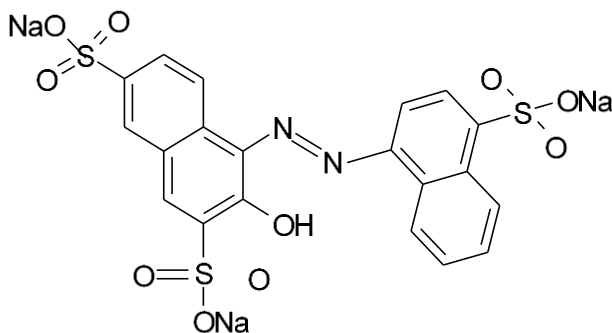


**Figure.I.5.** Structure chimique de colorant nitré et nitrosé.

### I.1.3.2 Classification tinctoriale

#### I.1.3.2.1 Colorants acides (anioniques)

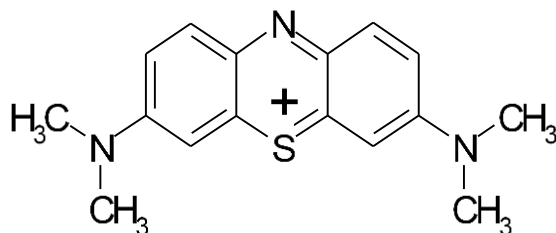
Ce type de colorant contiennent des groupes sulfonates et sont commercialisés sous forme de sels de potassium ou de sodium. Ils sont classés comme azoïques et anthraquinones et sont employés pour la teinture de la laine et de la soie à haute température. Ils ont également une bonne adhérence aux textiles synthétiques tels que les polyamides. La fonction acide est un élément solubilisant qui facilite l'ionisation du colorant dans le solvant.



**Figure.I.6.** Structure chimique du colorant acide.

### I.1.3.2.2 Colorants basique (cationiques)

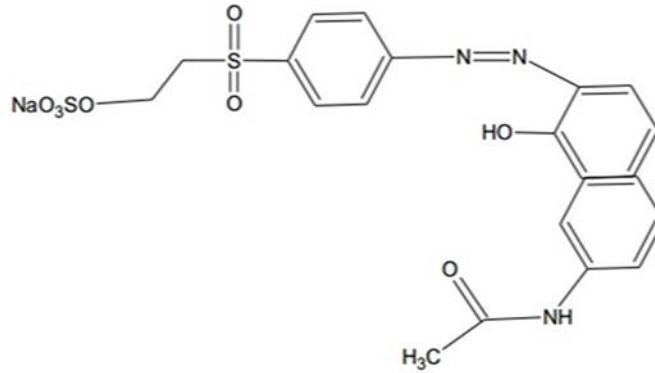
Ce type des colorants à constituer des sels de matériaux organiques comportant un groupe imino ou amino. Les colorants se lient aux fibres par le biais de sites cationiques et anioniques. Ils ne sont pas bons pour teindre les fibres naturelles en raison de leur faible résistance à la lumière. Cependant, ils produisent des couleurs unies sur des fibres synthétiques comme l'acrylique. Les azoïques font partie des classes de ces colorants qui ont suscité un revirement de l'intérêt avec l'émergence de la fibre synthétique acrylique. Elles offrent des teintes vives et résistantes.



**Figure.I.7.** Structure chimique d'un colorant basique.

### I.1.3.2.3 Colorants réactifs

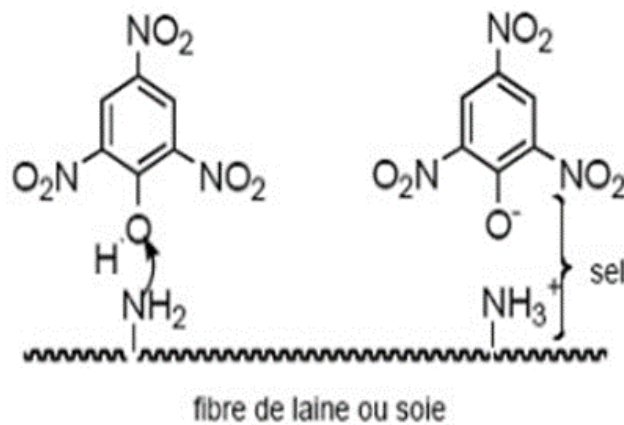
Les colorants réactifs, un type de colorant récemment découvert, Ils ont la capacité d'établir des liens covalents avec les fibres. Cette capacité unique contribue à la force exceptionnelle des colorants qu'ils produisent. Les colorants réactifs sont classés en différents groupes chimiques, notamment les phtalocyanines et les azoïques. La structure moléculaire de ces composés contient des atomes labiles qui facilitent le développement de liaisons covalentes avec des agrégats de fibres, tels que le groupe hydroxyle dans la cellulose et les groupes amino et amide dans les polyamides. Ces colorants ont la capacité de se dissoudre dans de l'eau, ils sont couramment appliqués dans la teinture des fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale, le coton, la laine, et les polyamides.



**Figure.I.8.** Structure chimique d'un colorant réactif.

#### I.1.3.2.4 Colorants directs

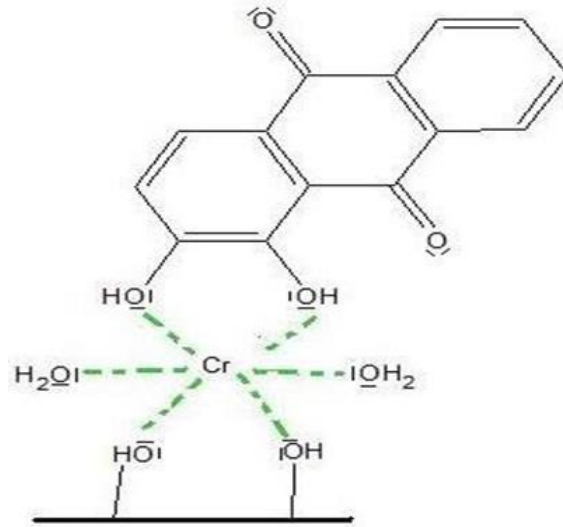
Un colorant direct possède un potentiel de générer les charges négatives ou positives, qui présentent une attraction électrostatique vers les charges des fibres. Leur capacité exceptionnelle à se lier aux fibres cellulosiques en l'absence de mordants est le trait caractéristique qui les distingue, qui peut être attribué à leur structure moléculaire plate.



**Figure.I.9.** Structure chimique pour le colorant direct.

### I.1.3.2.5 Colorants à mordant

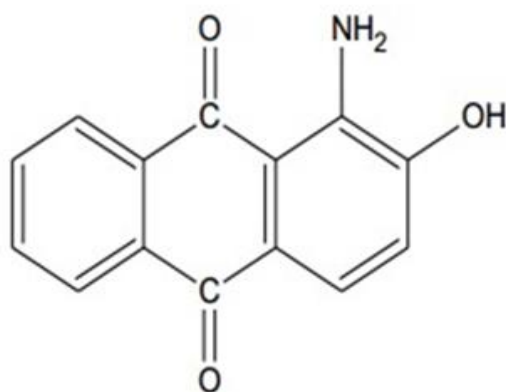
Un colorant à mordant se distingue par l'existence des groupes fonctionnels capables d'interagir avec les sels métalliques (Co, Al, Cr, Cu, Fe) qui se sont établis sur la fibre après le traitement antérieur. Cela conduit à la création d'un complexe extrêmement robuste et durable [85].



**Figure.I.10.** Structure chimique pour le colorant à mordant.

### I.1.3.2.6 Colorants dispersés

Sont des colorants se caractérisent par la solubilité faible dans l'eau et sont généralement administrés sous forme de dispersions finement poudrées dans des bains de teinture. Lorsqu'ils sont soumis à une teinture à haute température, ces colorants sont capables de se diffuser dans les fibres synthétiques, en s'appuyant sur elles pour des performances optimales. Les colorants dispersés sont largement utilisés pour teindre différents types de fibres synthétiques., avec un accent particulier sur le polyester.



**Figure.I.11.** Structure chimique d'un colorant dispersé.

#### **I.1.3.2.7 Colorants cuves**

Les colorants cuves, sont principalement appliqués pour teinter la fibre cellulosique et le polyamide. Le processus de teinture des colorants en cuve se déroule en deux étapes, à savoir une réduction alcaline du colorant entraînant la création d'une forme soluble de leuco-dérivé, suivant une réoxydation du colorant sous sa forme initiale insoluble in situ, permettant ainsi sa fixation à la fibre. Le regroupement chimique des indigoïdes et des anthraquinones englobe les colorants en cuve, qui se distinguent par leurs propriétés de résistance exceptionnelles, ce qui en fait l'une des catégories les plus importantes de colorants synthétiques [86].

#### **I.1.4 Impact des colorants artificiels sur l'environnement**

La présence de nombreux colorants peut être détectée dans l'eau, bien qu'ils soient présents en très petites quantités ( $<1 \text{ mg.L}^{-1}$ ). En conséquence, la pollution augmente à cause des colorants qui restent dans les eaux usées. [87]. Le déversement de cette eau contaminée dans le milieu aquatique contribue de manière significative à l'eutrophisation à la contamination et aux perturbations non esthétiques de l'écosystème. En outre, cela peut constituer une menace potentielle de bioaccumulation susceptible d'affecter les humains via la chaîne alimentaire [88].

### **I.1.5 Toxicité des colorants artificiels**

Des eaux usées chargées de colorants dans les nos cours d'eau est très préoccupant. La complexité des structures moléculaires et les poids moléculaires élevés de ces composés les rendent résistants à la biodégradation, ce qui entraîne leur accumulation et une augmentation de leur toxicité. Parmi les différents types de colorants, les colorants diazoïques sont considérés comme les plus dangereux. Plusieurs études ont montré que les colorants azoïques ont été associés à des effets cancérigènes chez l'homme [89-93]. Le risque de cancer est principalement causé par la production d'amines aromatiques provient de la rupture enzymatique ou chimique des liaisons azoïques [94-97]. Ces odeurs qui piquent peuvent rentrer dans le corps par la peau, par les voies respiratoire. La liposolubilité de presque tous ces composés augmente le risque d'absorption.

La substitution dans le cycle aromatique aggrave la toxicité des colorants azoïques, en particulier des groupes méthyle, nitro et halogène [97, 98]. La toxicité des substances est réduite par la présence de groupes sulfonate. [99]. Les colorants indigoïdes peuvent irriter les yeux, le nez et la peau, et ils peuvent même causer des dommages permanents aux yeux. Les dérivés du triphénylméthane, quant à eux, sont aussi risqués que d'autres colorants et peuvent déclencher de l'eczéma, des maux d'estomac et d'autres problèmes gastriques. Si on les utilise souvent, ils peuvent même augmenter le risque de cancer [100, 101].

Il a été démontré que les colorants au xanthène présentent une toxicité à large spectre contre une gamme d'insectes, comme l'ont démontré des études antérieure [101]. D'autres recherches [102, 103] ont montré que l'érythrosine, un colorant à base de xanthène dont la composition chimique est la tétraiodofluorescéine, présente une phototoxicité envers le troisième stade des larves (L3) de nématodes gastro-intestinaux bovins. Des études plus récentes ont utilisé des colorants au xanthène pour augmenter l'activité antivirale de composés spécifiques.

### **I.1.6 Procédés d'élimination des effluents industriels**

Diverses industries rejettent des quantités importantes de polluants, notamment des colorants et les éléments métalliques de haute densité, dans le milieu environnant. Pour garantir le développement durable et la protection de l'environnement, il est essentiel de garantir un approvisionnement en eau adéquat pour les usages domestiques et industriels, ainsi que de

maximiser le recyclage de l'eau contaminée et, en fin de compte, de minimiser le rejet des polluants dans l'environnement. Une approche efficace pour réduire la pollution consiste à utiliser des procédés de traitement biologiques, chimiques et physiques.

#### **I.1.6.1 Traitements biologiques**

La méthode biologique utilise des microorganismes pour retirer les polluants organiques présents dans l'eau. Il existe deux méthodes pour ce traitement : le traitement aérobie et la sédimentation. Le traitement aérobie a lieu dans un bassin contenant des boues actives et est efficace pour certains polluants, mais pas pour les colorants complexes de poids moléculaires élevés [104, 105].

Les microorganismes dégradent les polluants organiques sans oxygène est à la base du traitement anaérobie. De l'eau, du dioxyde de carbone et du méthane se forment, ce qui rend cette méthode efficace pour décolorer les effluents présentant une DCO élevée. Cependant, pour certains colorants, la dégradation anaérobie produit des amines toxiques [106].

#### **I.1.6.2 Traitements chimiques**

Les méthodes baser sur l'oxydation chimique sont couramment utilisées dans le traitement des substances organiques polluantes nocives et non biodégradables de concentration faible dans les eaux usées. Il existe deux types de techniques d'oxydation : classiques et avancées. Le procédé classique consiste à ajouter un agent oxydant tel que le peroxyde, l'oxygène, le chlore, d'hydrogène, ou l'ozone à l'eau. Le procédé d'oxydation avancé utilise un oxydant puissant et hautement réactif, le radical  $\bullet\text{OH}$ , capable d'oxyder les contaminants organiques résistants. Sa résistance est mesurée à 2,8 V/ESH à 25 °C.

#### **I.1.6.3 Traitements physiques**

Les méthodes de traitement physique font appel à diverses techniques de séparation pour purifier l'eau en éliminant les polluants. Ces techniques sont très efficaces dans l'élimination de la matière en suspension, les polluants organiques dissous et les solutions non miscibles. Ces méthodes incluent divers processus tels que la sédimentation, la décantation, l'extraction, la filtration sur membrane, la flottation, la floculation et l'adsorption. Le principal avantage de ces traitements est leur simplicité et leur facilité d'application. Cependant, le principal inconvénient réside dans le déplacement des polluants d'un milieu à l'autre.

Parmi les nombreuses techniques disponibles pour réduire un large éventail de polluants minéraux et organiques, il apparaît que l'adsorption, en tant que méthodologie, apparaît comme l'approche la plus simple, la plus efficace et la plus rentable [107, 108].

## **I.2 Adsorption**

### **I.2.1 Définitions de l'adsorption**

Est un phénomène d'interface, implique l'adhésion des molécules des adsorbats sur la surface des adsorbants. Ce processus peut se produire entre un gaz et un solide, ainsi qu'entre un liquide et un solide. L'adsorption se divise en deux types: l'adsorption physique, également appelée physisorption, et l'adsorption chimique, également appelée chimisorption [109].

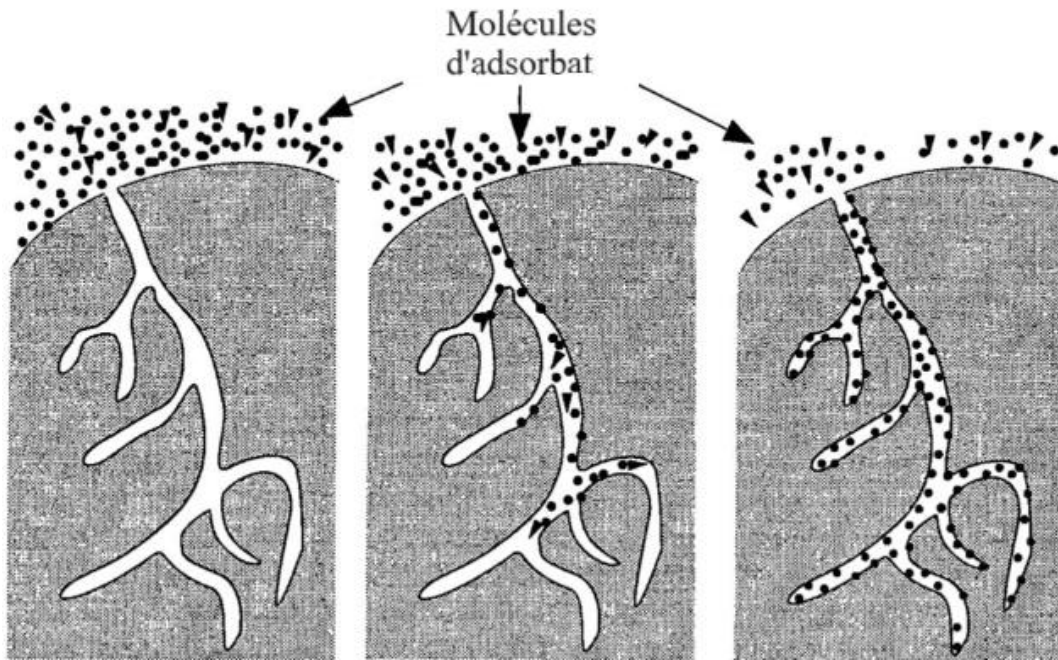
### **I.2.2 Types de l'adsorption**

La physisorption, un type physique de l'adsorption, se produit en raison des forces électrostatiques et de force de Van der Waals [110]. La physisorption est réversible, rapide, ne modifie pas la structure moléculaire et la désorption est facile [111].

La chimi-sorption, est une adsorption de type chimique qui se produit en raison des forces des liaisons chimiques, qui sont bien supérieures aux forces de Van der Waals. La chimisorption entraîne la mise en commun ou le transfert d'électrons, ce phénomène implique la création de rupture et de liaisons chimiques à la surface entre les sites actifs de l'adsorbant et le réactif, ce qui rend ce processus moins réversible. (parfois irréversible), lent et la désorption est difficile [111].

### **I.2.3 Mécanisme de l'adsorption**

L'adsorption se déroule en une série d'étapes distinctes, comme décrit par Ziati et col [112] et Adamson [113]. Dans un premier temps, les molécules d'adsorbat diffusent à travers un film liquide qui enveloppe les surfaces des particules adsorbantes. Puis, il se produit un transfert de molécules d'une phase liquide vers une phase solide du matériau adsorbant. Ensuite, la diffusion a lieu le long des parois des macropores, il y a une diffusion plus lente du soluté des macropores aux micropores, suivie d'une fixation sur des sites actifs. Les trois premières étapes se produisent rapidement, tandis que les deux dernières se produisent à une vitesse beaucoup plus lente.



**Figure.I.12.** Étapes de mécanisme de l'adsorption [114].

#### **I.2.4 Facteurs influençant l'adsorption**

De nombreux facteurs affectent le phénomène de l'adsorption, parmi les plus importants:

##### **I.2.4.1 La surface spécifique**

L'augmentation de la surface augmente la capacité d'élimination des polluants par adsorption [84]. L'effet de la taille des particules des adsorbants est crucial pour déterminer la concentration ultime du soluté et, par conséquent, pour influencer les performances globales du processus de l'adsorption. Une plus grande taille des particules entraîne une réduction de l'adsorption parce que la surface spécifique est diminuée. L'augmentation de la surface de l'adsorbant, de nouveaux sites actifs, facilitant ainsi une meilleure liaison des molécules de soluté [115].

##### **I.2.4.2 Le pH**

L'acidité de la solution a également un effet sur le phénomène de l'adsorption. Le pH a une influence significative sur les propriétés de l'adsorption, particulièrement pour les substances solubles dont le  $pK_a$  est proche du pH examiné, Généralement, les pH les plus faibles sont les

meilleurs. Cette caractéristique est particulièrement utile pour adsorber des substances acides [116].

#### **I.2.4.3 Nature de l'adsorbat**

Les propriétés physicochimiques des adsorbats sont cruciales pour leur adsorption sur des surfaces solides. La structure moléculaire est un facteur clé dans la rétention des adsorbats, les structures plus grandes étant plus difficiles à retenir par les sites actifs de l'adsorption, en particulier pour des structures similaires, déterminent l'adsorption des solutés [117].

#### **I.2.4.4 Nature de l'adsorbant**

La fixation de différents composés inorganiques et organiques est fortement influencée par les caractéristiques des adsorbants et la structure. Les principales propriétés qui déterminent l'affinité de l'adsorbant sont la taille des particules, la porosité et la surface spécifique. Ces caractéristiques sont super importantes pour comprendre le mécanisme de l'adsorption. [94].

#### **I.2.4.5 Température**

L'adsorption, un phénomène exothermique, endothermique ou athermique. Elle dépend de la température.

En conséquence, les valeurs élevées de la température favorisent l'adsorption chimique tandis que la baisse température favorise l'adsorption physique [94].

#### **I.2.4.6 Polarité**

Les solutés polaires présentent une plus grande prédisposition à l'adsorbant ou au solvant ayant la polarité la plus élevée. Une adsorption sélective des substances organiques présentant une dissociation insuffisante dans les liquides revêt une importance capitale avec les adsorbants hydrophobes. Inversement, sa valeur est négligeable avec des adsorbants polaires extrêmement hydrophiles [118].

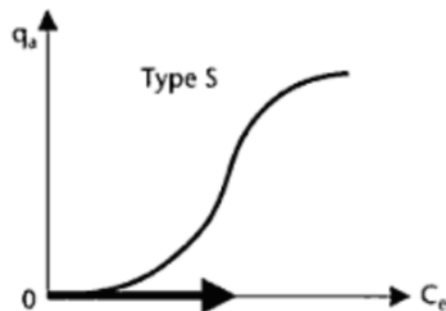
## I.2.5 Isotherme de l'adsorption

Un graphique qui montre combien de soluté est pris (en mg) par rapport à la quantité d'adsorbant, en fonction de la concentration de soluté à l'équilibre, c'est ce qu'on appelle une isotherme de l'adsorption. Cette visualisation permet d'étudier les échanges entre les adsorbats et les adsorbants en observant comment les concentrations initiales de l'adsorbat affectent la capacité d'adsorption. Giles a classé les molécules adsorbées en solution dans un solvant en quatre types principaux : H (haute affinité), S (sigmoïde), L (Langmuir) et C (partition constante). LA classification est illustrée par les figures (I.13 ; I.14 ; I.15 et I.16 ) [119].

### I.2.5.1 Classification des isothermes de l'adsorption (phase liquide)

#### I.2.5.1.1 Type S

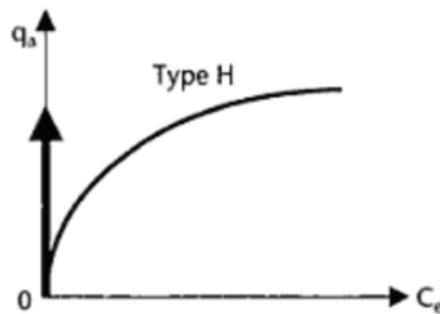
La courbe isotherme de cette catégorie a des quantités faibles à une cavité orientée vers le sommet. Les molécules qui ont été adsorbées supportent l'adsorption de molécules supplémentaires. Cela est dû au fait que les molécules sont attirées par la force de de type Van der Waals et se rassemblent dans des petits groupes. Quand les molécules de soluté se fixent de manière verticale, comme celles avec un seul groupe fonctionnel, ou quand il y a une compétition entre les molécules et le solvant pour être adsorbées, ce genre de comportement est privilégié.



**Figure.I.13.** Isotherme de classe S.

### I.2.5.1.2 Type H

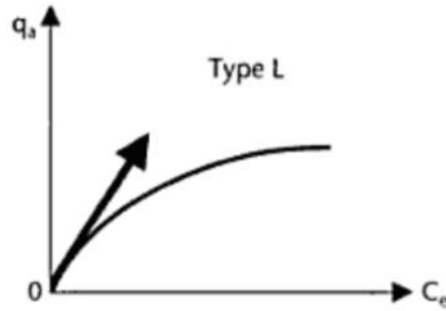
Quand il y a très peu de soluté dans la solution, la première partie d'une isotherme est presque verticale et une grande quantité de soluté est adsorbée. Lorsqu'il y a des contacts importants entre les molécules qui ont été adsorbées et la surface du solide, ce processus se produit. L'isotherme de classe H est également observée lorsque des micelles ou des polymères constitués de molécules de soluté sont adsorbés.



**Figure.I.14.** Isotherme classe H.

### I.2.5.1.3 Type L

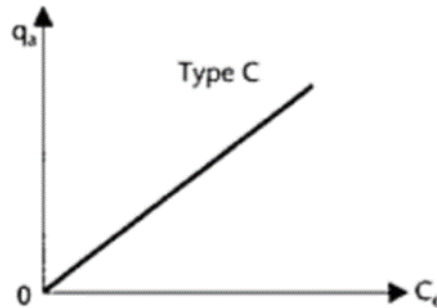
La concavité des isothermes de classe L est dirigée vers le bas aux faibles concentrations de la solution, ce qui indique que les sites vacants diminuent pendant le processus de l'adsorption. Cela se produit lorsque les molécules qui sont accrochées ont des interactions pas très fortes entre elles. Il se produit généralement lorsqu'une molécule est adsorbée à plat, L'attraction latérale de la substance est diminuée du fait de ce phénomène. De plus, ce phénomène peut également se manifester lorsque des molécules subissent une adsorption verticale et que le solvant et le soluté n'ont pas de compétition de l'adsorption. Les interactions latérales sont dans ce cas minimales en raison de l'adsorption assez forte des molécules isolées.



**Figure.I.15.** Isotherme de classe L.

#### I.2.5.1.4 Type C

La séparation constante entre le substrat et la solution jusqu'à un plateau est la caractéristique distinctive de cette famille d'isothermes. La linéarité démontre que la quantité de sites libres disponibles pour l'adsorption est toujours la même. Cela implique la formation de sites lors de l'adsorption.



**Figure.I.16.** Isotherme de classe C.

#### I.2.5.2 Modèles des isothermes de l'adsorption à l'équilibre

La connaissance des isothermes de phénomène de l'adsorption est essentielle pour comprendre le mécanisme de l'adsorption.

Ils donnent des renseignements concernant la capacité de l'adsorbant ainsi que sur le type d'interaction entre le soluté et l'adsorbant. Pour expliquer comment la surface spécifique d'un

adsorbant est liée à l'adsorbat ainsi que la capacité maximale de l'adsorption, des valeurs constantes sont également nécessaires.

Les isothermes de phénomène de l'adsorption peuvent être représentés par divers modèles. Chaque modèle est présenté sous forme d'équation paramétrée qui possède un potentiel pour plusieurs paramètres.

De nombreux modèles de calcul ont été créés pour représenter les interactions adsorbat-adsorbant. Trois des modèles empiriques les plus courants ont été utilisés lors de notre enquête. Le modèle proposé par Langmuir, Freundlich et Temkin.

#### **I.2.5.2.1 Isotherme de Langmuir**

L'hypothèse fondamentale de Langmuir de 1916 [120] a contribué de manière significative à l'exploration de la fixation de molécules gazeuses sur les surfaces métalliques par adsorption. Cette théorie repose sur diverses hypothèses fondamentales, notamment l'idée que le phénomène de l'adsorption se manifeste au niveau des sites actifs d'énergies équivalentes et qu'elle se produit dans une monocouche. En plus, selon cette théorie, la réaction est réversible et chaque molécule qui s'adsorbe à la surface est indépendante de l'occupation de leurs sites voisins, ce qui indique qu'il y a un équilibre entre l'adsorption et la désorption. Cette hypothèse suppose aussi qu'il y a seulement un certain nombre de sites disponibles pour que les molécules puissent s'adsorber [121].

Cependant, il est important de souligner que dans les systèmes naturels, l'utilisation de l'isotherme de Langmuir n'est pas toujours adaptée, car l'adsorption monocouche est rare. La formulation mathématique de cette isotherme est donnée par l'équation suivante [120]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.1)$$

$q_m$  : (mg/g) : la capacité d'adsorption monocouche complète,

$C_e$  (mg/L): la concentration d'équilibre,

$K_L$  (L/mg) : la constante de Langmuir.

Pour déterminer les constantes du modèle  $q_m$  et  $K_L$  en utilise l'équation (I.2) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (I.2)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I.3)$$

$C_0$  (mg/L) : la concentration initiale,  $R_L$  : le facteur de séparation. Il révèle la tendance à l'adsorption : défavorable ( $R_L > 1$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ), irréversible ( $R_L = 0$ ), ou linéaire ( $R_L = 1$ )

### I.2.5.2.2 Isotherme de Freundlich

À la différence de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir, la théorie de Freundlich [122], proposée pour la première fois en 1906, prend en considération les énergies de l'adsorption variées des différents sites [123]. Elle constitue une approche empirique adaptée aux surfaces hétérogènes en adsorption. Le modèle de Freundlich est formulée selon l'équation empirique suivante[122] :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.4)$$

Les constantes expérimentales  $k_F$  et  $n$ , qui dépendent de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, sont déterminées à l'aide de l'équation linéaire de Freundlich (I.5).

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (I.5)$$

Les valeurs basses de  $1/n$  ( $0,1 < 1/n < 0,5$ ) sont généralement interprétées comme indiquant une adsorption efficace, tandis que des valeurs plus élevées suggèrent une adsorption modérée ( $0,5 < 1/n < 1$ ) ou faible ( $1/n > 1$ ). Le rapport entre  $k_F$  et la capacité d'adsorption maximale ( $q_m$ ) est décrit comme suit :

$$K_F = q_m / C_e^n \quad (I.6)$$

La constante  $n$  (sans unité), nous donne une idée sur la puissance de l'adsorption.

### I.2.5.2.3 Isotherme de Temkin

Selon Temkin [124], la chaleur de l'adsorption, due aux interactions avec l'adsorbat, diminue linéairement avec le taux de recouvrement pendant l'adsorption en phase gazeuse. Pour les adsorbants dont les surfaces doivent être énergétiquement homogènes, la relation de Temkin est utilisée.

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T C_e \quad (I.7)$$

R : 8,314 (J/mol K) est la constante des gaz parfaits. T (K) représente la température absolue.

$K_T$  (L/g) est la constante de Temkin, et  $\Delta Q$  (J/mol) désigne la chaleur de l'adsorption.

## I.2.6 Etude cinétique

L'équilibre de l'adsorption est influencé par la vitesse de transfert. Le taux de l'adsorption est déterminé par les caractéristiques du système [123]. La vitesse globale est contrôlée par la concentration du soluté, les conditions de transfert et la surface effective.

### I.2.6.1 Modélisation cinétique de l'adsorption

#### I.2.6.1.1 Modèle du pseudo-premier ordre

En 1898, Lagergren a présenté une approche de modélisation cinétique de premier ordre pour l'adsorption en solution, qui s'applique à divers systèmes liquide-solide. Ce modèle postule que le taux d'adsorption à un instant t est proportionnel à la différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  et la capacité d'adsorption à l'instant t,  $q_t$ . Il convient toutefois de noter que ce modèle est valide uniquement pendant les premières minutes de l'adsorption et suppose une réversibilité du processus. Il est généralement exprimé sous forme différentielle [125] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.8)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (I.9)$$

$q_t$  représente la quantité du soluté adsorbée au temps  $t$  (en mg/g),  $t$  désigne le temps (en minutes),  $q_e$  représente la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (en mg/g), et  $k_1$  est la constante de vitesse de l'adsorption de pseudo-premier ordre (en  $\text{min}^{-1}$ ).

### I.2.6.1.2 Modèle de pseudo - deuxième ordre

Le modèle pseudo-deuxième ordre, initialement développé par McKay et Ho [126, 127], est couramment employé pour décrire la manière dont les polluants sont capturés par les adsorbants. Ce modèle prend en considération à la fois une fixation rapide et lente sur des sites réactifs de faible énergie. La vitesse de réaction est influencée par la quantité de l'adsorption et l'atteinte de l'équilibre. Cette équation peut être formulée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I. 10})$$

La vitesse de l'adsorption et sa constante du pseudo-second ordre  $k_2$  est mesurée en grammes par mole par minute.

La forme intégrée de l'équation (I.10) devient

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{I. 11})$$

L'équation (I.11) intégrée et réarrangée donne l'équation linéarisée (I.12),

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I. 12})$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{I. 13})$$

La détermination du taux d'absorption initial  $h_0$  ( $\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) peut être réalisée par la constante de vitesse du pseudo-second ordre dans l'équation ci-dessous :

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (\text{I. 14})$$

### I.2.6.1.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Weber et Morris [128] ont avancé le modèle de diffusion intra-particulaire, qui suggère que les molécules migrent dans un liquide par diffusion, pénètrent dans les pores le long de leur axe et s'équilibrent localement par adsorption les parois des pores. Une équation particulière représente cela.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (I.15)$$

Le coefficient de diffusion intra-particulaire, représenté par  $k_{id}$ , est défini comme la constante ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ), tandis que  $C$  représente l'épaisseur de la couche limite. Le processus de l'adsorption par des solides poreux comporte plusieurs étapes [129].

### I.2.6.1.4 Etude thermodynamique de l'adsorption

Pour comprendre l'influence thermique sur le phénomène de l'adsorption, il est crucial d'évaluer les variables thermiques et de prédire la force des interactions. L'adsorption s'accompagne généralement d'un processus thermique, exothermique ou endothermique. Les équations thermodynamiques et de Van't Hoff sont combinées pour calculer ces paramètres [130]

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (I.16)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (I.17)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (I.18)$$

$K$  : la constante d'équilibre

$R$  : la constante des gaz parfaits

$\Delta H^0$  ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) : variation d'enthalpie

$\Delta S^0$  ( $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) : variation d'entropie

$\Delta G^0$  ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) : variation d'enthalpie libre

$T$  ( $\text{K}$ ) : la température.

### **I.3 Les adsorbants**

Les adsorbants utilisés dans des contextes pratiques sont généralement d'origine minérale ou organique (animale ou végétale). Ils sont utilisés sous leur forme native ou après avoir subi un processus d'activation destiné à améliorer leur surface spécifique [131].

Un matériau adsorbant est adapté et optimisé pour des types spécifiques de l'adsorption. Par conséquent, il n'existe pas de définition unique d'un adsorbant basée sur des caractéristiques spécifiques, mais plutôt une variété de matériaux aux propriétés diverses. Les propriétés attribuées à un adsorbant incluent sa capacité d'adsorption, souvent liée à sa surface spécifique ou à la taille de ses pores. D'autres éléments tels que la résistance à la température, à la pression et à l'abrasion jouent un rôle crucial dans la durabilité d'un adsorbant. La structure de l'adsorbant est également fondamentale lorsqu'il est utilisé dans un lit solide traversé par un fluide. Il est nécessaire de considérer également les aspects économiques et environnementaux, ainsi que la disponibilité locale de l'adsorbant.

Les adsorbants sont généralement utilisés sous forme de sphères, de granulés ou de bâtonnets. Ils doivent présenter une bonne résistance à la température et à l'abrasion, tout en ayant des pores de petit diamètre pour une surface spécifique élevée. Parmi les types d'adsorbants courants, on trouve les zéolithes, les charbons actifs, les argiles activées et les gels de silice.

#### **I.3.1 Les argiles**

Les argiles ont une structure en feuille complexe composée de trois couches, dont une couche octaédrique. L'espacement entre les feuilles d'argile peut être modifié en échangeant des cations interfoliaires. Les argiles ont diverses applications industrielles, notamment dans la production de céramiques, de produits pharmaceutiques et de cosmétiques. Ils peuvent également être utilisés pour dépolluer l'eau, le sol et comme adsorbant pour éliminer les matières organiques et les métaux lourds des eaux usées.

### **I.3.2 Le gel de silice**

Le dioxyde de silicium dont la formule chimique est  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en annexe est classé comme un adsorbant, qui se distingue par la présence d'un éventail relativement vaste de dimensions de pores et par une surface interne de nature relativement polaire.

### **I.3.3 Zéolithes**

Les zéolithes sont des structures cristallines d'aluminosilicates dotées d'une unité cellulaire caractéristique, constituée d'une combinaison tétraédrique d'oxydes d'aluminium et de silicium. Les composés susmentionnés ont une affinité marquée pour l'eau, ce qui limite leur efficacité dans le traitement de l'air chargé en composés organiques volatils en raison des niveaux d'humidité quasi constants. Pour résoudre ce problème, des zéolites hydrophobes sont utilisées. La structure cristalline des zéolithes confère une propriété unique aux cavités dont les fenêtres d'entrée sont calibrées selon la taille des molécules. Cette caractéristique fait que les zéolites ressemblent aux mailles d'un tamis, d'où leur surnom.

### **I.3.4 Alumine activée**

L'alumine activée est une forme poreuse de l'oxyde d'aluminium, très performante dans l'adsorption des molécules d'eau. Elle est souvent utilisée dans les processus nécessitant un séchage en profondeur.

Cette substance est couramment employée pour le séchage des gaz, la purification du gaz naturel, comme support de catalyseurs, et pour la filtration de l'eau.

### **I.3.5 Résines échangeuses d'ions**

Les résines échangeuses d'ions sont des polymères spécialisés qui capturent sélectivement certains ions dans une solution tout en relâchant d'autres, fonctionnant grâce à l'échange ionique. Elles sont utilisées pour adoucir l'eau, purifier des produits pharmaceutiques, traiter les eaux usées, et servent aussi dans les procédés de chromatographie.

### **I.3.6 Biomatériaux**

Des matériaux biologiques comme la chitine, la chitosane, et divers types de biomasses servent d'adsorbants grâce à leur structure poreuse et à leurs propriétés chimiques naturelles.

Ces biomatériaux sont principalement utilisés pour traiter les eaux usées, éliminant efficacement les métaux lourds, les colorants, et d'autres contaminants organiques.

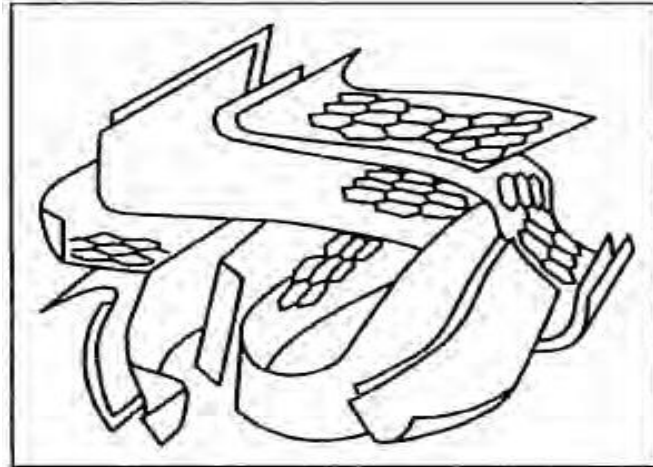
### **I.3.7 Charbon actif**

Le charbon actif est une substance fréquemment employée pour différentes applications comme l'épuration de l'eau, le blanchiment des sucres, et la récupération des solvants et l'élimination des vapeurs d'hydrocarbures, ainsi que l'élimination des odeurs [133]. De plus, il est largement utilisé dans le traitement de l'eau pour adsorber des colorants organiques spécifiques présents dans les déchets liquides provenant d'industries telles que le papier, le textile et le plastique. Le charbon actif est également utilisé pour éliminer les polyphénols et les métaux lourds, ainsi que dans les processus de déshydratation des gaz ou des liquides. En outre, il trouve des applications en pharmacie pour adsorber les gaz intestinaux.

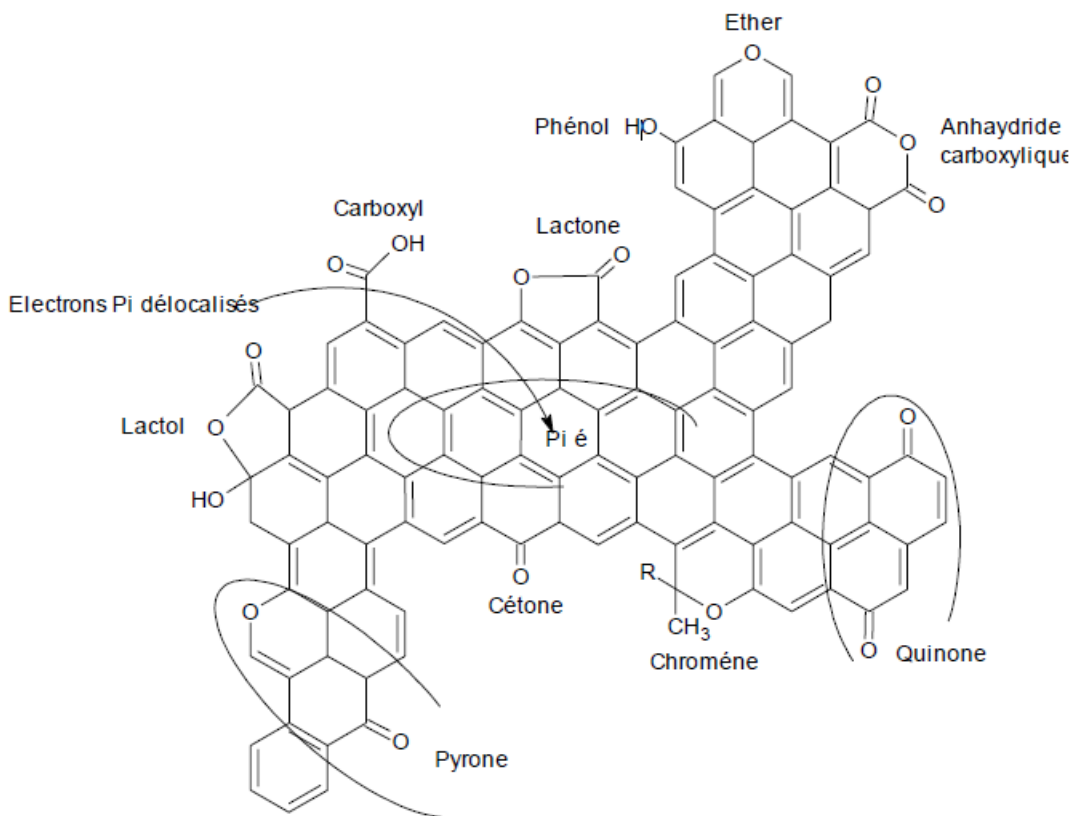
Dans cette catégorie, le charbon actif représente l'option privilégiée dans l'industrie [132].

#### **I.3.7.1 Structure de charbon actif**

Pope fournit une explication précise du charbon actif, qui comprend des substances amorphes préparées dans le but d'atteindre une porosité considérable et une surface intra-particulaire étendue Figure I.17 [133]. Il s'agit d'un matériau solide qui peut résister à des températures élevées et possède la capacité d'adsorption qui est fonction du volume des pores ainsi que des groupes fonctionnels, principalement oxygénés, situés en surface Figure I.18.



**Figure.I.17.** Représentation schématique d'une structure des charbons actifs, d'après Bansal et col[131].



**Figure.I.18.** Caractéristiques fonctionnelles de surface du charbon actif.

### **I.3.7.2 Utilisation de charbon actif**

En pratique, ces matériaux, fabriqués industriellement, peuvent adsorber une large gamme de substances, Cela implique qu'ils ont la capacité de retenir des molécules à leur surface interne, ce qui les classe comme adsorbants [134, 135]; dans diverses applications domestiques et industrielles [131]. Leur importance dans les secteurs économiques tels que les secteurs de la chimie, de l'alimentation, de la pharmaceutique, du pétrole, de la métallurgie et de l'automobile ne peuvent pas être surestimés. De plus, leur utilisation en catalyse augmente progressivement. La variété des applications des charbons actifs est attribuable à leur composition chimique et à leur texture diversifiée. Cela leur confère une gamme étendue d'utilisations. Les charbons actifs se révèlent être des adsorbants performants pour éliminer les substances organiques et la micropollution présente dans l'eau. Ils peuvent éliminer la couleur, les odeurs, le goût, le chlore et les polluants tels que les pesticides et les hydrocarbures. Les CAs sont également utilisés pour la désodorisation, la récupération de solvants et de composés inorganiques et la purification de l'air dans des espaces fermés. Ils sont couramment employés dans la purification de l'eau de procédé, de l'eau potable et de l'eau usée urbaine ou industrielle. Les individus utilisent également des CA.

### **I.3.7.3 Origine de charbon actif**

Les précurseurs organiques riches en carbone sont utilisés pour produire du charbon actif, notamment de matières ligno-cellulosiques et minérales. L'objectif est d'utiliser les résidus de production agricole et de fournir une source renouvelable de matières premières. De nombreuses études ont produit et caractérisé des charbons actifs provenant de diverses origines végétales telles que déchets de thé [47], coque de noix de coco [43], noyau d'olive [45], graines de baies d'argent [46], zeste d'orange [136], feuilles d'amandier [48], bambou [137], biodéchets dérivés du café [52], marc de café [132], fruit de *Cynometra ramiflora* [138], Cocoa Shell [139], feuilles d'acacia [140], peau de banane [49], organo-beidellites [141]. La nature du matériau influence considérablement les caractéristiques et les performances du charbon actif.

### **I.3.7.4 Synthèse des charbons actifs**

La production de charbon actif comprend deux phases principales : la carbonisation et l'activation. La qualité finale dépend de la source de matière première ainsi que des paramètres de fabrication utilisés tout au long de ces étapes. Le processus de chauffage, la température et la durée d'activation

sont des paramètres qui modifient la structure des pores du charbon actif, notamment leur surface, leur volume et leur taille.[142].

#### **I.3.7.4.1 Carbonisation**

Le processus de pyrolyse des matières carbonées dans un environnement de gaz inerte s'accompagne de la libération de matières volatiles et entraîne la production de coke solide, qui possède une teneur élevée en carbone après la libération d'hydrogène et de composés oxygénés pendant le processus de carbonisation. Lorsque la température de traitement augmente, le résidu solide s'organise par la formation de lamelles graphitiques déformées. L'étude de la pyrolyse implique divers facteurs externes, notamment la température finale, la durée de traitement et la vitesse de chauffage. Parallèlement, des éléments propres à la nature de la matière première initiale influent également sur les caractéristiques et les applications ultérieures des charbons actifs, tels que la décomposition thermique des composants chimiques, la conductivité thermique, la taille des particules et les prétraitements effectués dans le matériau d'origine. Selon Mermoud [143], il existe trois types de pyrolyse:

La pyrolyse lente, avec une plage de température de 250 à 600 °C et un temps de séjour élevé, produit du charbon de bois, caractérisé par des tailles de particules d'environ dix millimètres. D'autre part, la pyrolyse rapide, avec une plage de température de 500 à 1 000 °C et une augmentation de température plus rapide de 10 à 200 °C/min, génère une plus grande quantité de produits liquides et est très efficace dans les lits fluidisés, qui utilisent des particules d'environ un millimètre. La pyrolyse instantanée, qui utilise des plages de températures très élevées supérieures à 1 000 °C/min, permet d'obtenir des rendements liquides élevés et des particules dont la taille peut atteindre des centaines de micromètres.

La carbonisation est un processus qui modifie le produit primaire en matière carbonée par décomposition thermique à des températures élevées d'environ 1 000°C et sous atmosphère inerte. Ce processus provoque diverses réactions au niveau des précurseurs, notamment une déshydratation intramoléculaire à des températures inférieures à 260 °C, qui produit des liaisons carbonyle (C=O) et insaturées (C=C). Le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont des composés volatils qui résultent de la dépolymérisation du réseau de polymères à des températures allant de 240 °C à 300 °C. Le processus d'aromatisation se produit à des températures supérieures

à 400 °C, ce qui produit des couches de type graphite [144] et entraîne la contraction du polymère et la formation d'une structure poreuse qui est développée davantage au cours du processus d'activation.

Lors de la carbonisation, les atomes de carbone subissent une réorganisation aléatoire, formant des structures d'anneaux aromatiques. Cette réorganisation crée des interstices ou des pores entre les feuilles de carbone. Cependant, le produit obtenu initialement présente une porosité rudimentaire et ne peut pas être utilisé comme adsorbant sans activation supplémentaire. Cette activation supplémentaire vise à augmenter le volume des pores en élargissant leur diamètre formé lors de la carbonisation et en éliminant sélectivement les atomes de carbone, créant ainsi de nouveaux pores et permettant l'accès à la structure interne du carbone. Deux méthodes d'activation sont disponibles: l'activation chimique et l'activation physique.

#### **I.3.7.4.2 Activation physique**

Le procédé consiste à soumettre le carbone obtenu (carbonisât) à une oxydation thermique à haute température (entre 750 et 1 000 °C) pendant une durée de 24 à 72 heures. Cette étape est réalisée par utilisation d'un agent oxydant modéré, tel que de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone.[145], l'air, ou des combinaisons de ces gaz, qui sont introduits sous pression dans un cadre d'oxydation maîtrisé, cette méthode de traitement favorise le développement de la microporosité. Cela permet à la fois de créer de nouveaux pores et d'améliorer les pores existants. Grâce à ce traitement, la surface spécifique et la capacité d'adsorption du charbon sont considérablement augmentées.

#### **I.3.7.4.3 Activation chimique**

Le processus de carbonisation et d'activation peut être effectué en tandem et est exécuté à des températures inférieures à 700°C. Ceci est obtenu grâce à la dégradation thermique du matériau de départ imprégné d'activant chimique, y compris, mais sans s'y limiter, le  $H_3PO_4$ , le  $ZnCl_2$  et le KOH. Il convient de noter que ces agents chimiques agissent comme des catalyseurs pour stimuler la déshydratation. Le but de ces processus d'activation est de favoriser et de réguler la formation de la structure poreuse du charbon de bois, aboutissant ainsi à une augmentation significative de sa surface spécifique.

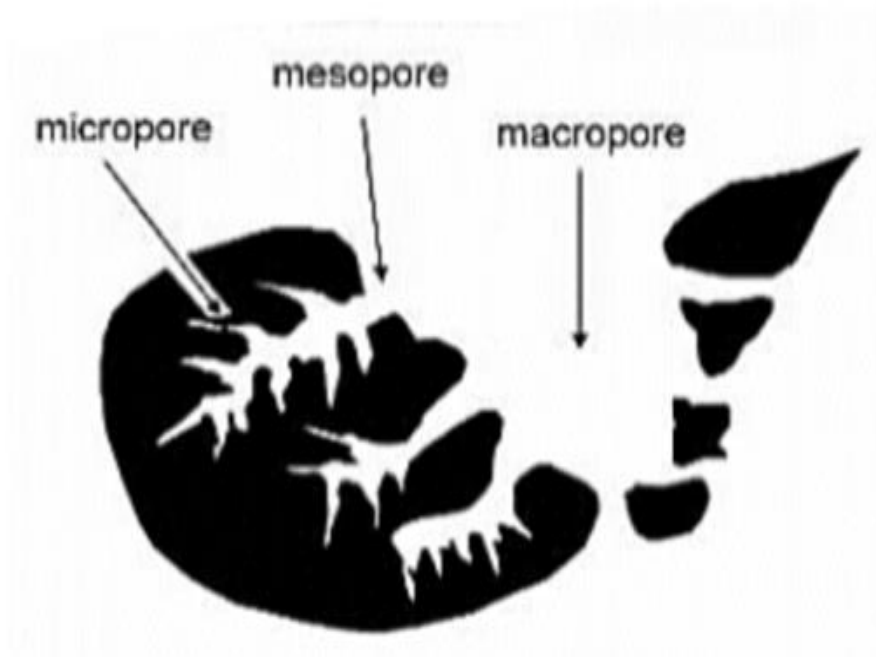
### **I.3.7.5 Classification des charbons actifs selon la porosité**

La structure du charbon actif présente une diversité de pores de différentes tailles, ce qui affecte significativement ses capacités et sa cinétique de l'adsorption. Selon les normes de l'IUPAC [146], la porosité peut être classée en trois catégories de pores distinctes, comme illustré dans la figure.I.19 : Les micropores, ayant une dimension inférieure à 2 nm, les mésopores, avec une intervalle de taille entre 2 et 50 nm, et les macropores, excédant les 50 nm en dimension.

En ce qui concerne les attributs texturaux du charbon actif, tels que la porosité et la surface spécifique, il est possible d'observer une variété de pores de tailles différentes qui ont un impact significatif sur les capacités et la cinétique de l'adsorption.

Dubinin a proposé que chaque catégorie de pore remplisse une fonction spécifique dans le processus de l'adsorption. Le type des macropores, situés à l'extérieur de la surface de la particule de charbon actif, sont principalement responsables de l'adsorption. Le mouvement des adsorbats vers les micropores est contrôlé par les pores de transition, qui sont reliés aux macropores. Les mésopores facilitent le transport de fluides.

La majeure partie de la surface disponible pour l'adsorption est formée de micropores, qui servent de sites principaux pour l'adsorption.



**Figure.I.19.** Porosité du charbon actif.

## **I.4 Techniques d'analyses du charbon actif**

### **I.4.1 Analyse MEB-EDX**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode fascinante qui nous aide à explorer des matériaux comme le charbon actif, particulièrement dans leur rôle pour filtrer les contaminants. Cette technique zoom sur la morphologie et la surface du charbon actif à un niveau nanométrique, nous offrant un aperçu détaillé de sa porosité et de sa texture. Cette connaissance est fondamentale pour comprendre comment le charbon actif attrape efficacement les polluants, grâce à ses nombreux pores.

En plus de nous montrer l'aspect extérieur, le MEB analyse la distribution et la taille des pores du charbon actif. Ces informations sont essentielles pour juger de sa capacité à sélectionner et adsorber différents types de contaminants.

Pour compléter cette exploration, l'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) intervient pour scruter la composition chimique de la surface du charbon actif. L'EDX peut détecter les groupes fonctionnels spécifiques ou les impuretés qui pourraient jouer un rôle dans l'efficacité avec laquelle le charbon actif capture les polluants.

Dans certains cas, afin de booster son efficacité contre certains polluants, le charbon actif est modifié par l'ajout de groupes fonctionnels ciblés. L'EDX est alors cruciale pour assurer que ces modifications chimiques ont été effectuées avec succès.

Le principe de fonctionnement du MEB commence par bombarder l'échantillon de charbon actif avec un faisceau d'électrons. Ces électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, générant divers signaux qui produisent des images de la surface avec une résolution impressionnante. Cela nous permet de visualiser les caractéristiques physiques à une échelle microscopique.

L'EDX est utilisée en parallèle avec le MEB pour ajouter une dimension d'analyse chimique. Quand les électrons du faisceau MEB frappent l'échantillon, ils provoquent l'émission de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'EDX capte ces rayons X et les utilise pour identifier et quantifier les éléments chimiques à la surface du charbon actif, donnant ainsi une image complète de sa composition chimique et de ses modifications potentielles.

Ces analyses combinées offrent une vue complète de la structure et de la composition chimique du charbon actif, essentielles pour optimiser son utilisation dans le traitement des polluants.

#### **I.4.2 Analyse par IRTF**

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique analytique essentielle pour étudier la composition chimique des matériaux, y compris le charbon actif, souvent utilisé dans le traitement des polluants. La IRTF est particulièrement efficace pour identifier les types de liaisons chimiques et les groupes fonctionnels présents dans un échantillon.

Le fonctionnement de la IRTF repose sur l'interaction entre la lumière infrarouge et les molécules de l'échantillon. Lorsque la lumière infrarouge traverse ou est réfléchiée par l'échantillon, certaines longueurs d'onde sont absorbées tandis que d'autres passent à travers. Chaque type de liaison chimique dans une molécule vibrera de manière caractéristique à certaines longueurs d'onde. En enregistrant les longueurs d'onde à laquelle la lumière est absorbée, la IRTF permet de déterminer quels types de liaisons chimiques sont présents.

L'échantillon est exposé à un large spectre de lumière infrarouge. Le spectromètre mesure l'intensité de la lumière transmise ou réfléchiée à différentes longueurs d'onde.

L'instrument capture les données de l'absorption infrarouge à différentes fréquences, qui sont ensuite converties en un spectre par la transformation de Fourier. Ce spectre représente l'empreinte digitale unique des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon.

Les pics dans le spectre IRTF correspondent à différentes vibrations moléculaires, qui sont comparées à des bases de données de spectres pour identifier les composés présents. Les groupes fonctionnels comme les alcools, les acides, les esters et les cétones produisent des pics caractéristiques qui peuvent être identifiés et analysés.

Pour le charbon actif, la IRTF peut révéler des informations précieuses sur les groupes fonctionnels de surface qui influencent son interaction avec les polluants. Par exemple, la présence de groupes carboxyles ou phénoliques sur le charbon actif peut augmenter sa capacité à adsorber certains contaminants organiques ou inorganiques. L'analyse IRTF permet donc non seulement d'identifier

ces groupes fonctionnels mais aussi de suivre les modifications chimiques subies par le charbon actif durant son utilisation ou sa régénération.

### **I.4.3 Analyse par DRX**

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode essentielle pour analyser les structures atomiques et moléculaires des matériaux, y compris le charbon actif. Cette technique est particulièrement précieuse pour étudier les structures cristallines de solides, ce qui peut révéler de précieuses informations sur la manière dont les caractéristiques structurelles influencent leur efficacité, notamment dans le cadre de le traitement des polluants.

Le fonctionnement de la DRX s'appuie sur l'interaction entre les rayons X et les atomes dans un cristal. Lorsque les rayons X frappent l'échantillon, ils sont diffractés dans des directions spécifiques déterminées par l'arrangement atomique du matériau. En mesurant les angles et les intensités de ces rayons diffractés, on peut déterminer la structure cristalline de l'échantillon.

L'échantillon doit être préparé de manière à assurer une interaction optimale avec les rayons X. Pour les poudres, cela implique souvent de les compacter en pastilles ou de les étaler en couches fines.

L'échantillon est exposé à un faisceau de rayons X, généralement émis par un tube à rayons X. Ces rayons sont alors absorbés et diffractés par les atomes de l'échantillon. Un détecteur se déplace autour de l'échantillon pour capturer les rayons X diffractés sous différents angles, enregistrant ainsi leur intensité à chaque position.

Les données obtenues sont transformées en un diffractogramme qui montre l'intensité des rayons X en fonction de l'angle de diffraction. Les pics sur ce diagramme indiquent les plans cristallins de l'échantillon, permettant d'identifier les phases cristallines présentes.

En ce qui concerne le charbon actif, la DRX est utile pour examiner sa structure cristalline, qui joue un rôle crucial dans sa capacité d'adsorption des polluants. Cette technique peut révéler des modifications dans les phases cristallines suite à l'utilisation ou la régénération du charbon actif, fournissant des informations importantes sur sa stabilité et sa durabilité. De plus, la DRX peut

identifier des minéraux ou des contaminants inorganiques dans le charbon actif, ce qui peut influencer ses propriétés d'adsorption.

#### I.4.4 Adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K

La méthode BET, développée par Brunauer, Emmett et Teller, est une technique indispensable pour déterminer la surface spécifique des matériaux poreux, comme le charbon actif, qui est crucial pour des applications telles que la purification de l'air et de l'eau.

Cette méthode utilise l'adsorption et la désorption de l'azote à la température de l'azote liquide pour mesurer la surface disponible dans un matériau. En pratique, on expose l'échantillon à l'azote à différentes pressions, capturant les molécules de gaz sur la surface du matériau et les relâchant ensuite, ce qui permet d'étudier la structure des pores.

##### I.4.4.1 Étapes de l'analyse BET

- **Préparation de l'échantillon** : On commence par dégazer l'échantillon pour retirer toute humidité ou impureté qui pourrait fausser les résultats.
- **Adsorption du gaz** : L'échantillon est mis en contact avec l'azote à différentes pressions pour mesurer la quantité de gaz adsorbé.
- **Analyse de la surface spécifique** : À partir des mesures d'adsorption, on calcule la surface spécifique en utilisant l'équation de BET, qui est la suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (I.19)$$

Où P est la pression effective de l'azote, P<sub>0</sub> est la pression de saturation, V est le volume de gaz adsorbé, V<sub>m</sub> est le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche, et C est une constante qui dépend de l'énergie d'adsorption.

#### **I.4.4.2 Équation de Kelvin et hystérésis**

L'observation de la boucle d'hystérésis dans les isothermes d'adsorption/désorption aide à comprendre la forme et l'accessibilité des pores grâce à l'équation de Kelvin, qui calcule le rayon des pores.

#### **I.4.4.3 Volume et taille des pores**

En analysant les isothermes, on obtient des informations sur le volume total des pores et leur distribution en taille.

#### **I.4.4.4 Mesure des micropores**

Des techniques spécifiques comme la méthode de Dubinin-Radushkevich (DR) et la méthode de Horvath-Kawazoé (HK) sont employées pour évaluer les micropores. Par exemple, la méthode DR utilise cette formule :

$$V = V_0 \exp \left( - \left( \frac{RT \ln(P_0/P)}{E} \right)^2 \right) \quad (I.20)$$

Où  $V$  représente le volume de gaz adsorbé et  $V_0$  le volume microporeux.

#### **I.4.4.5 Distribution des tailles de pores**

La distribution des pores est dérivée en analysant les isothermes à différentes pressions relatives, fournissant un profil détaillé de la porosité du matériau.

Pour le charbon actif, la méthode BET fournit des données essentielles sur la surface spécifique et la structure poreuse, permettant de maximiser son efficacité dans la capture de polluants. Ces analyses aident à comprendre comment améliorer les propriétés du charbon actif pour des applications spécifiques en environnement.

#### **I.4.5 Indices de bleu de méthylène et d'iode**

Les indices de bleu de méthylène et d'iode sont des mesures cruciales pour évaluer l'efficacité des matériaux poreux, tels que le charbon actif, dans l'adsorption de molécules de différentes tailles.

Ces tests sont particulièrement importants pour déterminer comment le charbon actif performe dans la purification de l'eau et de l'air.

#### **I.4.5.1 Indice de Bleu de Méthylène**

Cet indice mesure la capacité du charbon actif à éliminer le bleu de méthylène, un composé organique coloré, des solutions aqueuses. Cela donne une idée de l'efficacité du charbon actif à capturer de grosses molécules organiques. Le processus est le suivant :

Une solution aqueuse de concentration connue de bleu de méthylène est préparée. En suite le charbon actif est placé dans cette solution pour une période déterminée afin qu'il adsorbe le colorant. Après l'adsorption, on mesure la concentration restante du bleu de méthylène, souvent par spectroscopie.

L'indice est calculé en fonction de la quantité de colorant que le charbon actif peut adsorber par gramme, selon la formule :

$$\text{Indice de Bleu de Méthylène (mg/g)} = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (\text{I.21})$$

Où  $C_i$  et  $C_f$  représentent les concentrations initiale et finale du colorant,  $V$  est le volume de solution, et  $m$  la masse de charbon actif utilisée.

#### **I.4.5.2 Indice d'iode**

L'indice d'iode quant à lui évalue la capacité du charbon actif à adsorber l'iode, ce qui reflète sa porosité et sa capacité à retenir de petites molécules. Voici comment ce test est effectué :

Une solution contenant une concentration précise d'iode est préparée. Le charbon actif est immergé dans cette solution pour une durée fixée pour qu'il adsorbe l'iode.

On titre ensuite l'iode restant dans la solution pour mesurer sa concentration d'adsorption.

L'indice d'iode est déterminé en calculant la quantité d'iode adsorbée par unité de masse du charbon actif, selon l'équation :

$$\text{Indice d'Iode (mg/g)} = \frac{(I_i - I_f) \times V}{m} \quad (\text{I.22})$$

Où  $I_i$  et  $I_f$  sont les concentrations initiale et finale d'iode,  $V$  est le volume de la solution, et  $m$  est la masse de charbon actif utilisée.

Ces deux indices ensemble offrent une vue d'ensemble précise des propriétés d'adsorption du charbon actif.

#### **I.4.6 Analyse par ATG**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de mesure utilisée pour observer les variations de poids d'un matériau en fonction de la température ou du temps, tout cela sous une atmosphère contrôlée. Cette méthode est essentielle pour examiner la stabilité thermique, la composition, les transformations de phases, la décomposition, et les réactions d'oxydation des matériaux.

L'analyse ATG fonctionne en mesurant la masse d'un échantillon alors qu'il est soumis à un programme de température contrôlé. Que ce soit en chauffant, en refroidissant, ou en maintenant l'échantillon à une température stable, la balance de haute précision enregistre les moindres changements de masse qui indiquent des réactions comme la déshydratation, la décomposition ou la combustion.

Un petit échantillon est placé dans un creuset adapté aux températures élevées et aux atmosphères variables (telles que l'air, l'azote ou l'argon) utilisées lors des tests.

L'échantillon est progressivement chauffé selon un protocole défini. Les températures utilisées peuvent varier considérablement, atteignant parfois plus de 1000°C, en fonction des objectifs de l'analyse.

La masse de l'échantillon est mesurée en continu et ces informations sont transmises à un système qui trace une courbe de la masse par rapport à la température ou au temps.

Les données obtenues révèlent des propriétés importantes du matériau, comme la quantité d'eau présente, la composition des composants volatils et non volatils, et les points où le matériau commence à se décomposer. Les changements de masse observés fournissent des indices sur les transitions thermiques et les réactions chimiques du matériau.

L'analyse ATG identifier les températures où le matériau commence à perdre sa stabilité, mesurer les proportions de divers composants, qu'ils soient volatils comme l'eau ou des solvants, ou non volatils comme les minéraux, étudier la vitesse des réactions chimiques en observant la rapidité de la perte de masse à différentes températures et analyser comment les polymères se dégradent sous différentes conditions thermiques, ce qui est crucial pour leur développement et leur utilisation.

#### **I.4.7 La neutralisation sélective (Méthode de Boehm)**

Le titrage de Boehm, est une technique de neutralisation sélective [147-149], implique la neutralisation des fonctions oxygénées de surface en se basant sur leurs propriétés acides par l'utilisation de bases. La procédure expérimentale consiste à mettre 0,5 g de CA avec 25 mL de chaque solution de 0,1 N de NaOH, HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub>. Chaque solution est soumise à une agitation durant 24 heures pour confirmer qu'un maximum de groupes de surface de CA ont subi une réaction. Après filtration, chaque solution est titrée selon un dosage acide-base. 10 ml de chaque solution basique sont dosés avec du HCl 0,1 N, tandis que 10 ml des solutions acides sont dosés avec du NaOH 0,1 N. Il convient de souligner que le NaOH neutralise les groupes carboxyliques, lactones et phénoliques, tandis que le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralise les groupes lactones et carboxyliques et le NaHCO<sub>3</sub> neutralise les groupes carboxyliques.

#### **I.4.8 pH au point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>)**

Le point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>), est un concept fondamental en sciences des matériaux, chimie de surface, et environnement. Il désigne le pH où la charge nette à la surface d'un matériau est nulle. Ce paramètre est crucial pour comprendre et prédire comment un matériau va se comporter dans l'adsorption, surtout dans des domaines comme le traitement de l'eau et la catalyse.

Le pH<sub>PZC</sub> correspond au pH où un matériau comme le charbon actif, les oxydes métalliques, ou les silices ne montre aucune charge nette sur sa surface. Lorsque le pH est inférieur au pH<sub>PZC</sub>, la

surface du matériau devient majoritairement positive, attirant les anions. Inversement, à un pH supérieur au  $pH_{PZC}$ , la surface devient négative et tend à attirer les cations.

Plusieurs techniques permettent d'identifier le  $pH_{PZC}$  d'un matériau :

**Méthode de la courbe de titrage :** Cette méthode consiste à mesurer comment un matériau adsorbe les ions hydrogène ou hydroxyde en ajoutant progressivement une base ou un acide. On enregistre ensuite les variations du pH en fonction de la quantité ajoutée. Le  $pH_{PZC}$  est identifié là où la courbe intersecte le pH initial de la suspension.

**Méthode du déplacement de pH :** Cette technique implique de mélanger le matériau avec des solutions de différents pH, puis d'observer les modifications de pH une fois l'équilibre atteint. Le  $pH_{PZC}$  est approximativement le pH initial qui ne montre pas de changement significatif après mise en contact avec le matériau.

**Méthode électrocinétique :** On évalue le potentiel zêta du matériau à différents pH. Le  $pH_{PZC}$  est atteint lorsque le potentiel zêta est nul.

Comprendre le  $pH_{PZC}$  d'un matériau est vital pour optimiser son usage dans des applications spécifiques comme le traitement de l'eau, connaître le  $pH_{PZC}$  peut aider à déterminer le pH idéal pour l'adsorption efficace des contaminants. Si un contaminant porte une charge positive, il sera plus efficacement adsorbé à un pH au-dessus du  $pH_{PZC}$  du matériau utilisé.

Le  $pH_{PZC}$  est une propriété clé qui influence fortement le comportement d'adsorption d'un matériau et qui peut être déterminé par diverses méthodes expérimentales, facilitant ainsi son utilisation dans des applications environnementales et industrielles.

---

## **CHAPITRE II**

# **Synthèse et caractérisation des Charbons actifs**

---

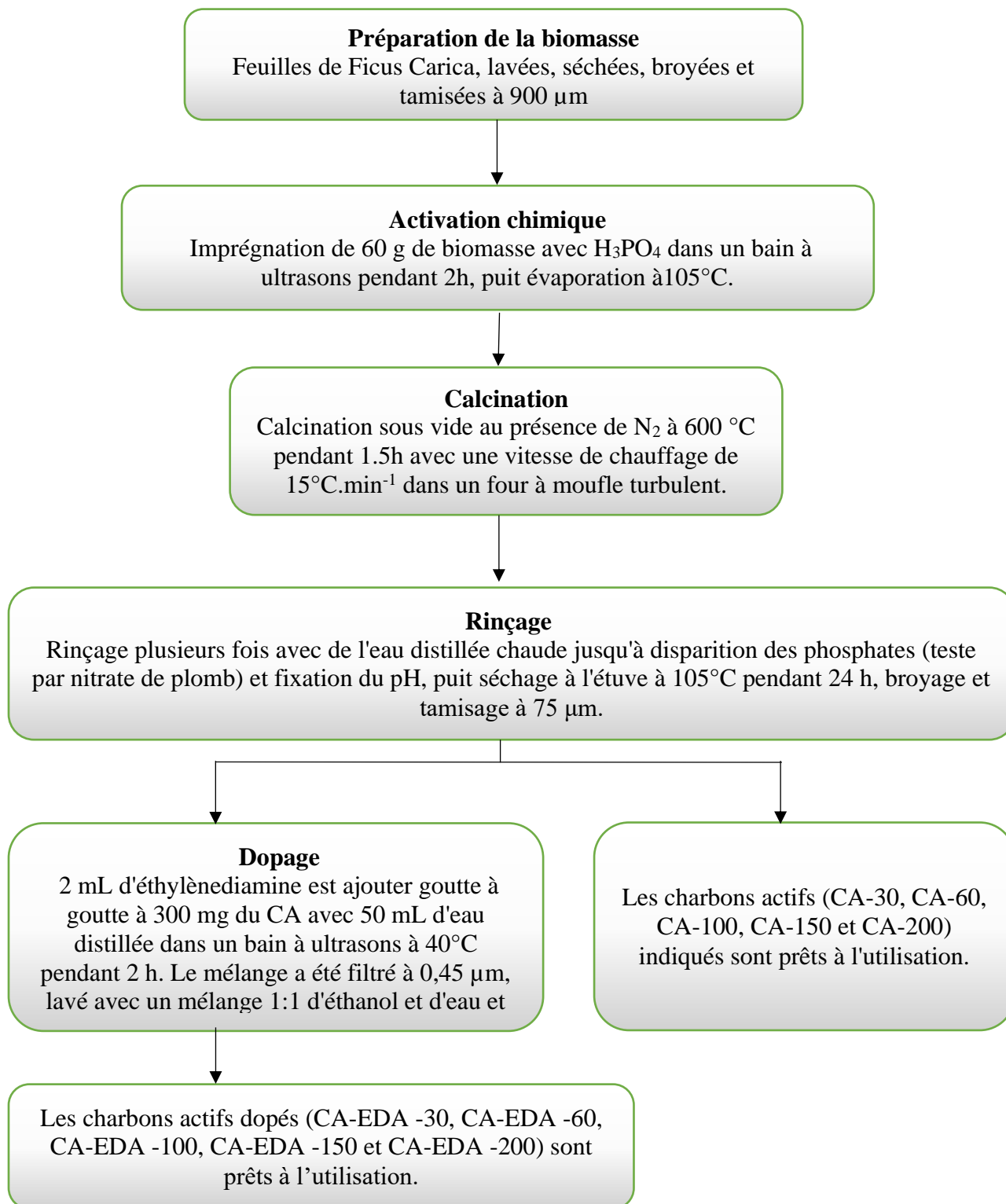
## II. Synthèse des charbons actifs et leurs caractérisations

### II.1 Mode de préparation

Des feuilles de Ficus Carica ont été récoltées dans la localité d'Oueled Fatma (Taxlent), située dans la région de Batna, à l'est de l'Algérie, pour la fabrication de charbons actifs.

Les feuilles ont été rincées à l'eau distillée pour éliminer tout polluant avant d'être séchées à l'extérieur (à l'air libre) pendant quelques jours, puis broyées et tamisées pour créer des particules d'un diamètre  $< 900 \mu\text{m}$ . La biomasse obtenue a été rincée bien avec de l'eau distillée afin d'enlever les impuretés, puis séchée pendant une nuit au four à  $105^\circ\text{C}$ .

L'activation chimique a été réalisée par imprégnation de 60 g de précurseur avec une quantité désirée de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 %,  $d=1,685$ ) sous forme de taux  $X_p = 100 \times m_{\text{H}_3\text{PO}_4}(\text{g})/m_{\text{précurseur}}(\text{g})$  (30, 60, 100, 150, 200 % en poids) dans un bain à ultrasons (BRANSON 2510) pendant 2 heures. Le mélange a été chauffé sous vide en présence de  $\text{N}_2$  pendant 1,5 heures à  $600^\circ\text{C}$  dans un four à moufle turbulent (LINDBERG 54576-S HEVI-DUTY) où la vitesse de chauffage est  $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  après avoir été évaporé à  $105^\circ\text{C}$  dans une étuve. Pour éliminer l'excès d'acide phosphorique, les échantillons obtenus ont été rincés plusieurs fois à l'eau distillée chaude ( $\sim 90^\circ\text{C}$ ), jusqu'à l'absence de phosphates qui est vérifié par le test de nitrate de plomb (0,1M) et la stabilité du pH de l'eau de lavage. Après séchage dans une étuve à  $105^\circ\text{C}$  pendant 24 heures puis broyage et tamisage des charbons actifs (CAs) à un diamètre inférieur à  $75 \mu\text{m}$ , les charbons actifs (CAs) notés sont prêts à l'utilisation. Les CAs préparés ont reçu les étiquettes CA-30, CA-60, CA-100, CA-150 et CA-200 en fonction de leurs taux d'imprégnation. L'éthylènediamine (EDA) a été ajouté aux produits CAs pour améliorer leurs capacités d'adsorption. Pour effectuer cette amélioration, 2 mL d'éthylènediamine (EDA) est ajoutée lentement (goute à goutte) à 300 mg de chaque CA et 50 mL d'eau distillée dans un bain à ultrasons (BRANSON 2510) à  $40^\circ\text{C}$  pendant deux heures. Les échantillons obtenus ont ensuite été séchés après avoir été rincés avec de l'éthanol et de l'eau dans un rapport 1:1 et filtrés à un filtre de  $0,45 \mu\text{m}$ . L'étiquette du charbon actif modifié (dopé) nommé EDA-AC.



**Figure.II.1.** Diagramme schématique des différentes étapes de synthèse des charbons actifs

## II.2 Caractérisation

### II.2.1 Caractérisation physique

#### II.2.1.1 Rendement d'activation thermochimique

Les résultats obtenus montrent une plage de rendements d'activation thermochimique pour les charbons actifs, variant entre 56,7 % et 42,5 %, comme indiqué dans le tableau II.1. Ces données soulignent l'impact significatif de la décomposition du précurseur lorsque le rapport d'imprégnation par  $H_3PO_4$  augmente. Le rendement diminue de 56,7 % à 42,5 % lorsque la concentration d'imprégnation augmente de 30% à 200% est principalement due à l'intensification de la calcination des charbons dans la présence d'un excès de  $H_3PO_4$ . Cela entraînant une transformation des micropores en mésopores.

Les résultats des rendements sont élevés par rapport à celles obtenues via l'activation thermochimique des résidus agricoles via l'acide orthophosphorique à 450 °C [150]. Les « brun-off » (pertes de masse) résultant du traitement thermochimique à 450 °C (tableau II.1) sont de la même grandeur (43,3 à 57,5 %) et augmentent avec l'augmentation de la concentration d'agent d'activation. L'équation pour calculer le rendement est la suivante :

$$R\% = (m_{CA} / m_{FC}) \times 100 \quad (II.1)$$

Où  $m_{CA}$ : la masse de CA et  $m_{FC}$  : la masse du précurseur de Feuilles de Ficus Carica.

#### II.2.1.2 Densité apparente

Une quantité précise de charbon actif a été soigneusement injectée dans une seringue de 5 mL jusqu'à ce que la marque de graduation de 5 cc (qui correspond à un volume de 5 ml) soit atteinte et la masse résultante a été mesurée avec précision. La valeur massique obtenue de  $m_{CA}$  (g), a ensuite été divisée par le volume total de la seringue, ce qui donne la densité apparente ( $\rho_{app}$ ) de l'échantillon en unités de  $g/cm^3$ . La densité apparente pour les charbons actifs obtenus se situe entre 0,60 et 0,63  $g/cm^3$  comme indiqué dans le tableau II.1, elle augmente légèrement et proportionnellement au taux d'imprégnation.

### II.2.1.3 Densité relative (réelle)

Il est possible de déterminer expérimentalement la densité réelle du charbon actif en divisant sa masse par le volume d'eau absorbée. Le charbon actif a été introduit dans une seringue jusqu'à ce qu'une graduation de 5 cc soit atteinte, soit un volume de 5 ml. Par la suite, dans un volume restreint, une certaine quantité d'eau distillée a été incorporée au charbon actif ce qui a permis à l'eau d'être absorbée par le charbon actif jusqu'à ce que l'état d'équilibre ou de saturation soit atteint.

La masse de charbon actif sec trouvée ci-dessus a ensuite été divisée par la somme du volume d'eau absorbée, qui représente le volume global des pores, et du volume de charbon actif sec.

Afin de déterminer le volume d'absorption d'eau, le charbon actif a d'abord été pesé à sec puis après absorption d'eau. La disparité entre ces deux masses nous fournit la masse d'eau absorbée, qui représente à son tour le volume des pores.

$$V_{\text{eau}} = (m_{\text{eau}} / \rho_{\text{eau}}) \quad (\text{II.2})$$

Où :  $\rho_{\text{eau}}$  : la masse volumique de l'eau, ( $\rho_{\text{eau}} = 1\text{g/cm}^3$ ).

Les valeurs des densités relatives illustrées dans le tableau II.1. L'augmentation de rapport d'imprégnation emporte une légère augmentation de la densité relative de 0,33 à 0,35.

### II.2.1.4 Porosité ( $\zeta$ )

La détermination de la porosité totale par des moyens empiriques et qualitatifs implique la différenciation des densités relatives et apparentes.

$$\zeta (\%) = \frac{(\rho_{\text{app}} - \text{densité réelle})}{\rho_{\text{app}}} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

### II.2.1.5 Taux d'humidité

Après avoir mesuré 1 gramme de charbon actif, nous l'avons soumis à un séchage de deux heures dans une étuve à 110°C. Ensuite, une deuxième pesée a été effectuée.

Le taux d'humidité, exprimé en pourcentage (H %).

$$H(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

$m_1$  : la masse primaire de CA (g),

$m_2$  : la masse du charbon actif après la procédure de séchage mentionnée ci-dessus à une température de 110°C, également mesurée en grammes.

### II.2.1.6 Conductivité

0,5g de chaque charbon actif a été introduite dans un Erlenmeyer contenant 20 mL d'eau distillée. Après avoir été agitée pendant 20 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique, le mélange a été filtré, puis la conductivité du filtrat obtenu a été mesurée en utilisant un conductimètre.

**Tableau. II.1** : Caractérisation physique des CAs préparés.

Paramètres physiques	Adsorbants				
	CA-30	CA-60	CA-100	CA-150	CA-200
Rendement de production (%)	56,7	52,2	4,6	44,8	42,5
Burn off (%)	43,3	47,8	51,4	55,2	57,5
Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,60	0,61	0,62	0,62	0,63
Densité relative (réelle)	0,33	0,34	0,34	0,34	0,35
Porosité ( $\zeta$ )(%)	44,54	44,26	44,51	44,52	44,51
Taux d'humidité (%)	2,71	3,31	4,3	3,59	2,89
Conductivité (s/cm)	260	266	259	262	257

## II.2.2 Caractérisation chimiques

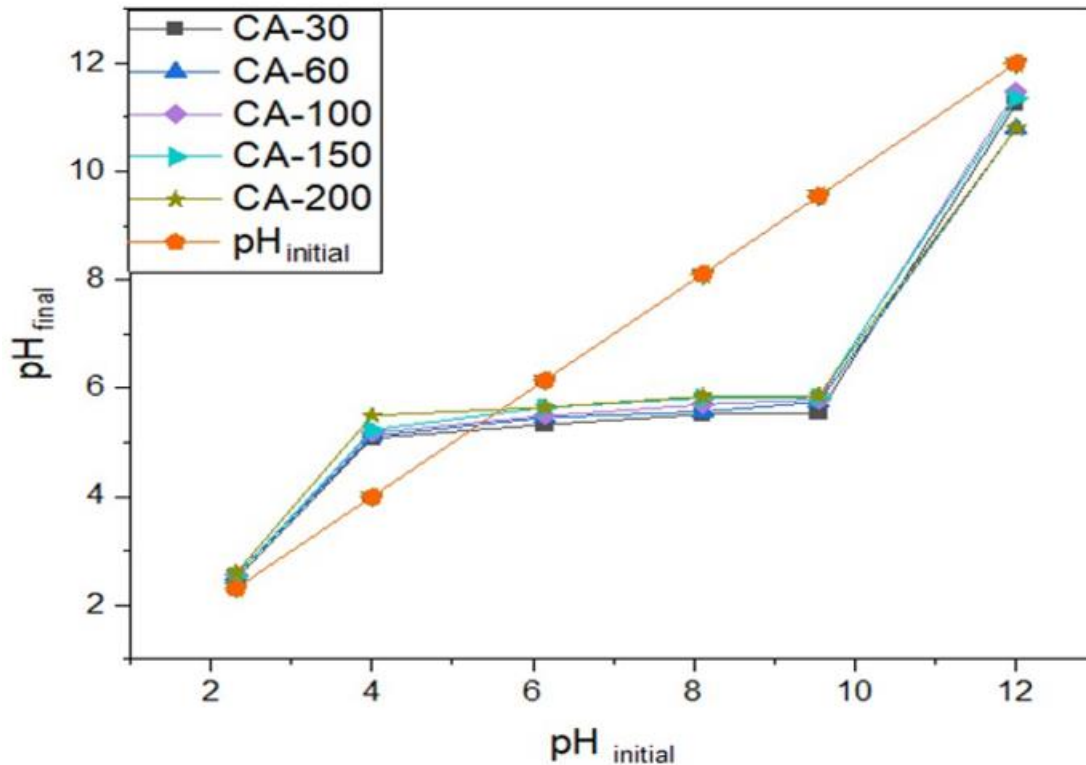
### II.2.2.1 pH du charbon actif

Une quantité de 0,5 gramme de charbon actif a été introduite dans un Erlenmeyer de 20 ml rempli d'eau distillée. Le processus d'agitation a ensuite été maintenu pendant 30 minutes par agitateur magnétique. Le pH final a été mesuré juste après la filtration. Le pH obtenu correspond à celui du charbon actif.

### II.2.2.2 pH de point de charge nulle

Le point de la charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) du CA a été déterminé par l'utilisation d'une technique en batch [151].

Dans une série de flacons Erlenmeyer contenant chacun 50 mL de la solution de NaCl (0,1 mol/L), une masse de 0,2 g du CA a été ajoutée dans chaque Erlenmeyer et les préparations ont été agitées pendant 48 heures à une vitesse de 300 tour/min. Le pH a été varié de 2 à 10 en ajoutant du NaOH (0,1 mol/L) et HCl (0,1 mol/L) selon le cas jusqu'au pH noté  $\text{pH}_i$ . La courbe du  $\text{pH}_f$  en fonction du  $\text{pH}_i$  a été utilisée pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Le pH au point où la charge de surface des charbons actifs est nulle représente le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  [152]. La variation du pH initial par rapport au pH final est représentée dans la figur.II.2. Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  correspond au point d'intersection entre la courbe qui représente le  $\text{pH}_{\text{final}}$  par rapport au  $\text{pH}_{\text{initial}}$  et la ligne où le  $\text{pH}_{\text{final}}$  est identique au  $\text{pH}_{\text{initial}}$  ( $\text{pH}_{\text{final}}=\text{pH}_{\text{initial}}$ ).

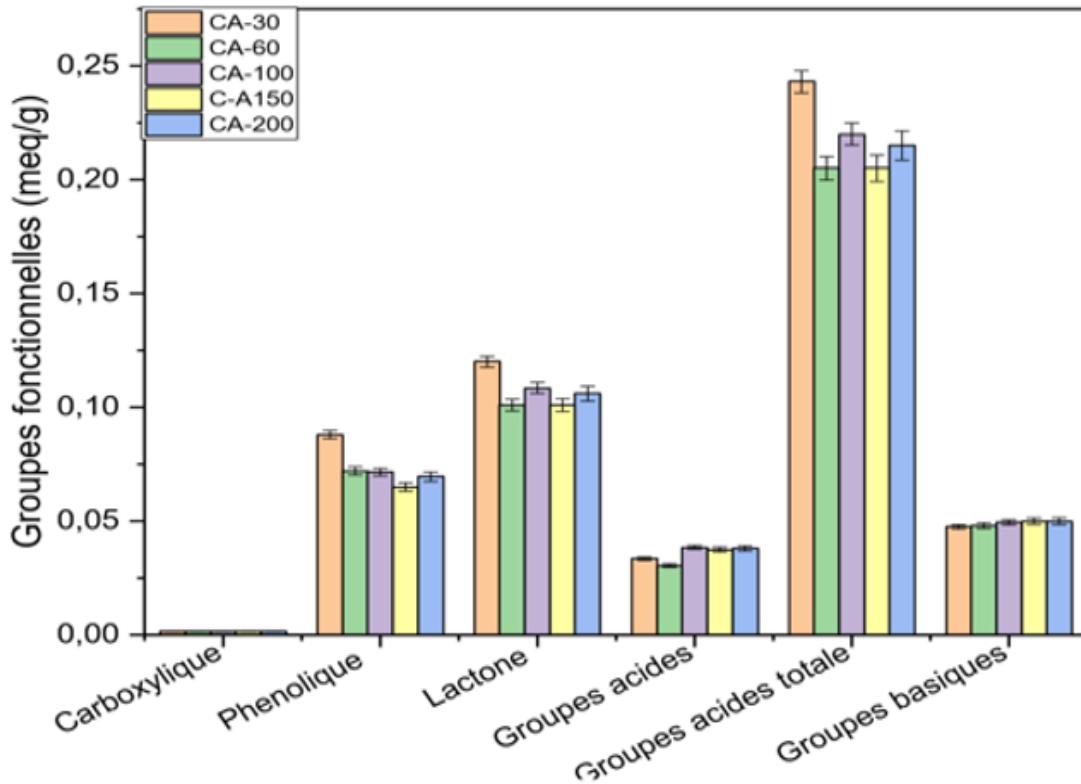


**Figure.II.2.** Variation du pH final en fonction du pH initial : méthode de détermination des  $pH_{PZC}$  des CAs préparés.

Les valeurs de  $pH_{PZC}$  des CAs ont été enregistrées dans le tableau II.2. Ces adsorbants présentent des  $pH_{PZC}$  légèrement acides. Après l'activation thermochimique, le  $pH_{PZC}$  augmente de manière progressive et proportionnelle avec le taux d'activation, pour les échantillons CA-30, CA-60, CA-100, CA-150 et CA-200, les valeurs valent de 5,24 ; 5,33 ; 5,39 ; 5,5 et 5,61 (voir tableau II.2 et Figure II.2). Quand le pH supérieur au  $pH_{PZC}$ , les cations sont préférentiellement adsorbés sur tous les adsorbants, tandis que les anions prédominent à des valeurs de pH inférieures au  $pH_{PZC}$  [153]. Ce phénomène peut s'expliquer par la protonation de la surface du CA à un pH inférieur à celui du  $pH_{PZC}$ , ce qui le rend chargé positivement. Inversement, le charbon actif à une surface déprotonée (basique) à un pH supérieur à celui du point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ), ce qui donne une surface chargée négativement.

### II.2.2.3 Fonction des surfaces (Méthode de Boehm)

Le titrage de Boehm, est une technique de neutralisation sélective [147-149], implique la neutralisation des fonctions oxygénées de surface en se basant sur leurs propriétés acides par l'utilisation de bases. La procédure expérimentale consiste à mettre 0,5 g de CA avec 25 mL de chaque solution de 0,1 N de NaOH, HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub>. Chaque solution est soumise à une agitation durant 24 heures pour confirmer qu'un maximum de groupes de surface de CA ont subi une réaction. Après filtration, chaque solution est titrée selon un dosage acide-base. 10 ml de chaque solution basique sont dosés avec du HCl 0,1 N, tandis que 10 ml des solutions acides sont dosés avec du NaOH 0,1 N. Il convient de souligner que le NaOH neutralise les groupes carboxyliques, lactones et phénoliques, tandis que le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralise les groupes lactones et carboxyliques et le NaHCO<sub>3</sub> neutralise les groupes carboxyliques.



**Figure.II.3.** Groupes fonctionnels des CAs préparés

L'analyse de titrage de Boehm a été réalisée sur des CAs obtenus à différents taux d'imprégnation (CA-30, CA-60, CA-100 et CA-150) (tableau II.2). Les résultats de titrage exposent qu'il y a moins de groupes basiques superficiels présents dans les échantillons que de groupes acides, qui sont principalement composés de groupes lactoniques et phénoliques confirmant son caractère acide. Ces résultats mettent en évidence la nature légèrement acide des charbons actifs préparés, elle est confirmée par les valeurs des  $pH_{PZC}$  obtenues.

Comme indiqué dans le tableau II.2, une corrélation généralement est observée entre le taux d'imprégnation et la teneur de groupements fonctionnels oxygénés sur les charbons actifs thermochimiquement préparés. Les données révèlent que pour les CA-30, CA-100, CA150,et CA-200, les teneurs de groupes oxygénés sont respectivement de 0,0335, 0,0385, 0,0375 et 0,0380 meq/g.

Les surfaces des CAs ont les mêmes teneurs de groupes carboxyliques par contre la teneur de groupes phénoliques généralement diminuent avec l'augmentation de taux d'imprégnation. D'autre part, une légère élévation de la teneur de groupes basiques avec l'accroissement du taux d'imprégnation.

**Tableau. II.2 : Caractérisation chimique.**

Paramètre chimique	Adsorbants				
	CA-30	CA-60	CA-100	CA-150	CA-200
Groupes carboxyliques (meq·g <sup>-1</sup> )	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Groupes phénoliques (meq·g <sup>-1</sup> )	0,088	0,0720	0,0715	0,0650	0,0695
Groupes lactones (meq·g <sup>-1</sup> )	0,1200	0,1010	0,1085	0,1010	0,1060
Groupes oxygénés (meq·g <sup>-1</sup> )	0,0335	0,0305	0,0385	0,0375	0,0380
Groupes oxygénés totaux (meq.g <sup>-1</sup> )	0,243	0,205	0,220	0,205	0,215
Groupes basiques (meq·g <sup>-1</sup> )	0,0475	0,0480	0,0495	0,0500	0,0500
pH du CA	5,48	4,93	3,57	3,42	3,12
pH <sub>PZC</sub>	5,24	5,33	5,39	5,53	5,61

## II.2.2.4 Indice de bleu de méthylène et indice d'iode

### II.2.2.4.1 Indice de bleu de méthylène

Nous avons combiné 0,3 g de charbon actif préalablement préparé par 100 ml d'une solution de bleu de méthylène (1g/L) [154]. Après 24 heures d'agitation, la suspension a été filtrée et l'analyse du liquide filtré a été effectuée à  $\lambda = 660$  nm avec un spectrophotomètre UV-visible (OPTIMA, SP-3000 Plus). La surface du CA occupé par les particules de bleu de méthylène a été exprimée en (m<sup>2</sup>/g).

$$S_{MB} = \frac{q_{\max} \cdot A_{MB} \cdot N_A}{M_{MB}} \quad (II. 5)$$

Avec la surface moléculaire  $A_{BM}$  du BM 1,30 nm<sup>2</sup>,  $M_{BM}$  est la masse molaire du BM (19,85 g/mol),  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $q_m$  la quantité maximale de BM adsorbé [155]. L'indice du BM

donne une information sur la mésoporosité [156]. Le tableau.II.3 présent les valeurs de l'indice de BM, elles sont de 35,92 ; 48,8 ; 96,8 ; 57 et 50 mg/g, respectivement pour CA-30, CA-60, CA-100, CA-150 et CA-200.

#### II.2.2.4.2 Indice d'iode

L'analyse de l'indice d'iode a été réalisée à l'aide du protocole expérimental ASTM [156]. Une masse de 0,1 g de CA est placée dans un flacon propre au contact de 10 mL de HCl à 5% et laissée bouillir pendant 30 s. Ensuite, une solution de 100 mL de l'iode (0,1 N) a été versée au mélange, avec une agitation pendant 30 s, et le nouveau mélange a été filtré rapidement sur papier filtre. Pour évaluer la réaction, 10 ml du filtrat sont titrés par la solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,1N), en ajoutant de l'amidon comme indicateur vers la fin de la réaction. Durant la préparation de la solution de l'iode (0,1 N), une méthode de travail est utilisée pour atténuer toute source d'erreur potentielle pouvant survenir en raison de la dissolution incomplète de l'iode dans l'eau distillée.

Pour préparer une solution de l'iode à une concentration de 0,1 M, une procédure spécifique doit être suivie, étant donné que l'iode est faiblement soluble dans l'eau. Dans la première étape, une quantité de 33,2 g d'iodure de potassium (KI), correspondant à 0,2 mol, est pesé et dissoute par agitation dans environ 0,5 L d'eau distillée. Ensuite, une quantité de 25,4 g de l'iode ( $\text{I}_2$ ) correspondant à 0,1 mol est ajouté à la solution aqueuse de KI. Après cela, de l'eau distillée est ajoutée au mélange jusqu'à le trait de 1 litre. La formule suivante est utilisée pour déterminer l'indice de l'iode :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{\left(\frac{n_{0(I_2)}}{100} - \frac{n_{F(I_2)}}{100}\right) M_{I_2}}{m_{CA}} \quad (\text{II. 6})$$

On a

$$\frac{n_{0(I_2)}}{100} = \left(\frac{C_{0(I_2)} M_{I_2} \cdot 100}{100}\right) = C_{0(I_2)} M_{I_2} \quad (\text{II. 7})$$

$$\frac{n_{F(I_2)}}{100} = C_{F(I_2)} V_{I_2} M_{I_2} = \frac{1}{2} C_{(S_2O_3^{2-})} V_{(S_2O_3^{2-})} M_{I_2} (100/10) \quad (\text{II. 8})$$

Ainsi, étant donné la capacité de déterminer l'indice de l'iode, on peut ensuite calculer la surface du charbon actif (la surface des micropores) par gramme de charbon actif en appliquant l'équation suivante :

$$S_{I_2} = \frac{10^{-20} Q_m a_{I_2} N_A}{M_{I_2}} \quad (\text{II. 9})$$

Où:

$S_{I_2}$  : Surface de micropores en  $m^2/g$  ;

$Q_m$  : Indice de l'iode en  $mg/g$  ;

$a_{I_2}$  : Surface occupée d'une molécule de l'iode qui est égale à  $21.3 \text{ \AA}^2$  [157];

$N_A$  : représente le nombre d'Avogadro, équivalant à  $6,02 \times 10^{23}$  molécules par mole ;

$M_{I_2}$ : masse molaire du  $I_2$  (254  $g/mol$ ).

L'indice de BM donne une idée sur la mésoporosité [156], tandis que l'indice de l'iode fournit une idée sur la microporosité [158], L'accroissement de la surface spécifique et la concentration en groupes fonctionnels superficiels entraîne une augmentation de l'adsorption de l'iode et de la BM [152]. L'indice de l'iode indique également la surface totale [159]. Les valeurs de l'indice de bleu de méthylène, de l'indice de l'iode et du  $S_{MB}$  ont été répertoriées dans le tableau II.3. Les valeurs de l'indice de l'iode des CAs croît proportionnellement avec l'élévation de taux d'imprégnation, de 1117,6 à 1348,3. Les niveaux élevés d'indice de l'iode observés pour les CAs suggèrent que le processus d'activation a engendré une microporosité favorable, ce qui témoigne de la haute qualité des charbons actifs produits [160].

**Tableau II.3** : Valeurs de l'indice de bleu de méthylène, de l'indice de l'iode et de la surface de bleu de méthylène ( $S_{MB}$ )

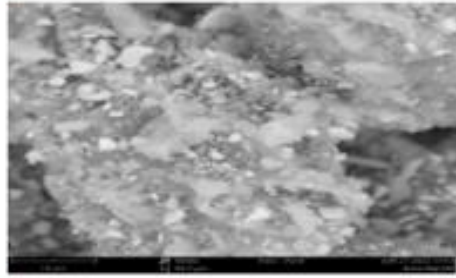
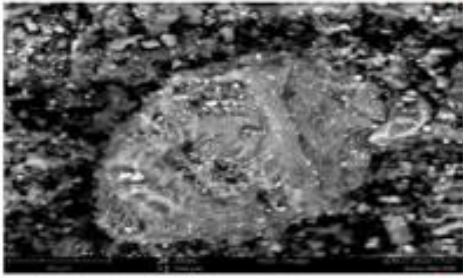
Charbons actifs	CA-30	CA-60	CA-100	CA-150	CA-200
Indice de bleu de méthylène	35,92	48,8	96,8	57	50
Indice de l'iode	1117,6	1270	1257,3	1346,2	1348,3
$S_{MB}$ (m <sup>2</sup> /g)	88,594	120,361	238,749	140,586	123,321

### II.2.2.5 Analyse élémentaire et structure morphologique MEB-EDX

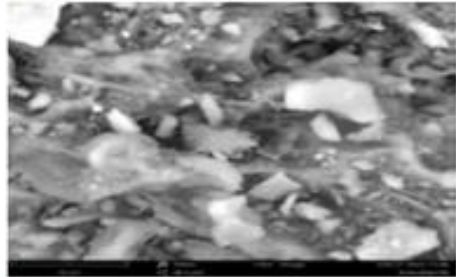
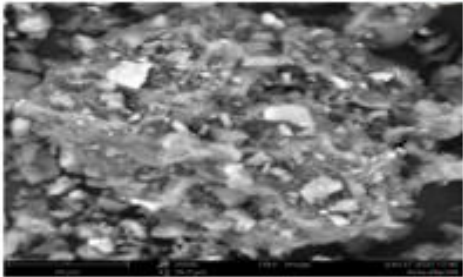
La composition élémentaire et la morphologie de la surface des CAs ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX).

L'analyse à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB) des morphologies de surface des CAs produits, présentée à la figure.II.4, révèle des schémas différents. Notamment, ces CAs ont généralement une structure de surface rugueuse et une porosité inégale. La porosité apparente soutient la procédure réussie de pyrolyse et d'activation réalisée en utilisant de l'acide phosphorique (figure.II.4a).

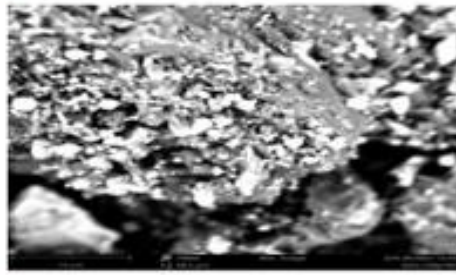
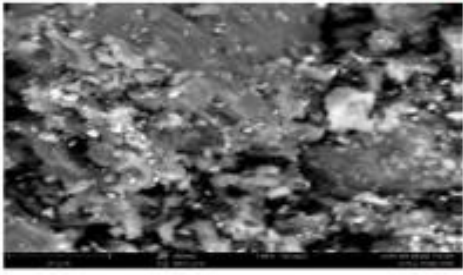
CA-30



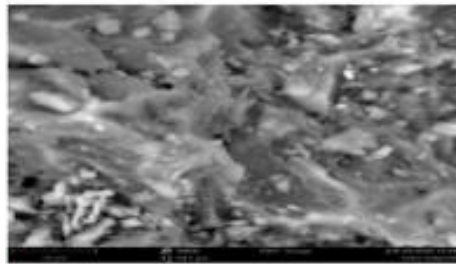
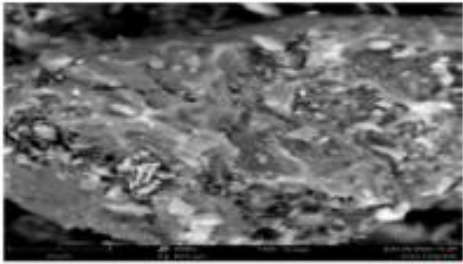
CA-60



CA-100



CA-150



CA-200

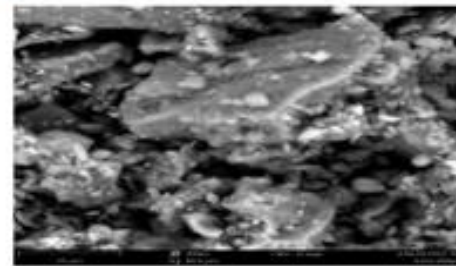
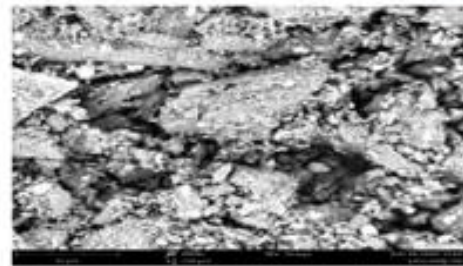
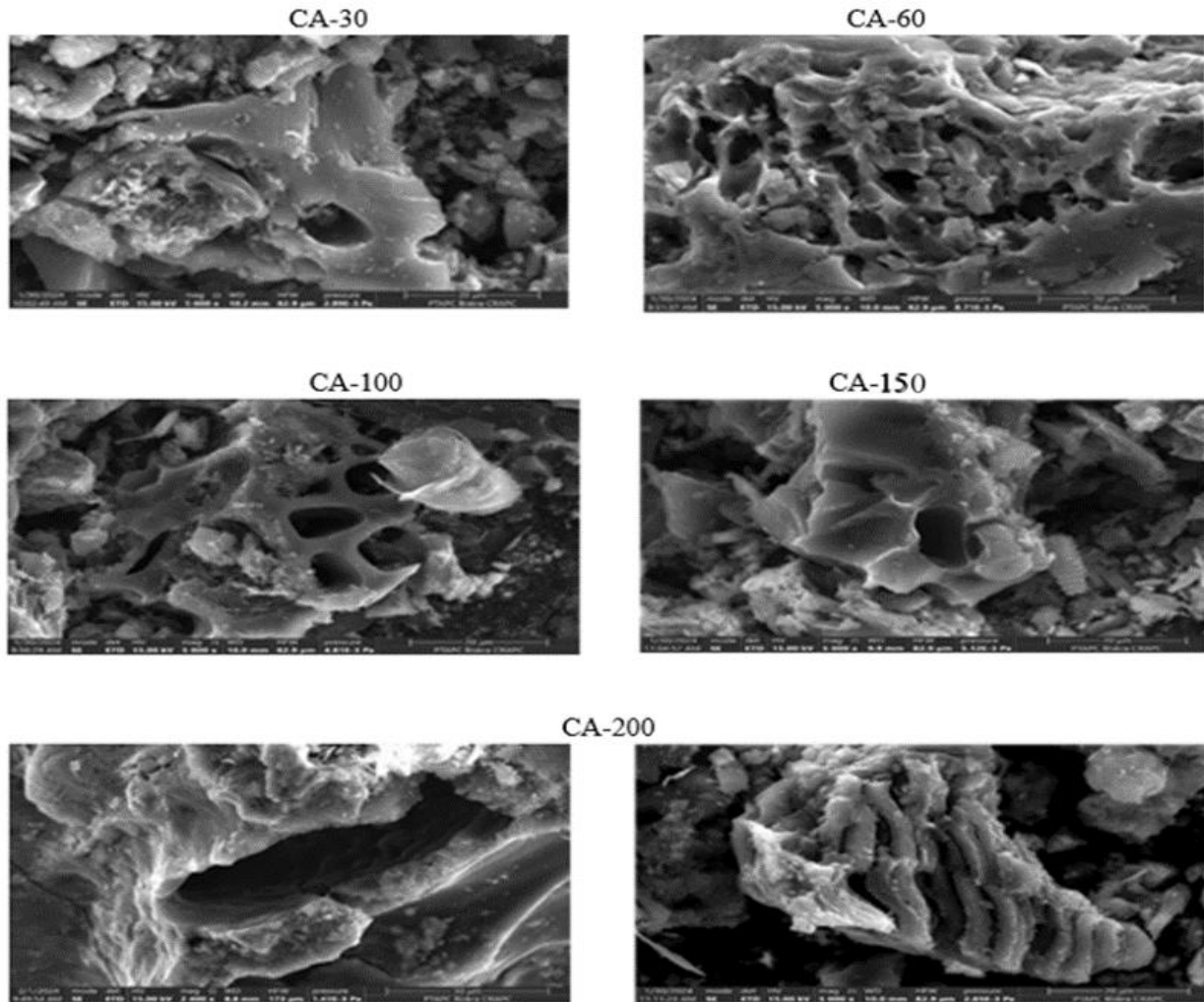


Figure II.4a. Analyse MEB des charbons actifs préparés (CAs).

Les images de microscopie électronique à balayage (figure II.4b) montrent la surface des charbons actifs qui ont été préparés avec divers taux d'imprégnation de 30, 60, 100 et 150% (figure.II.4b) sont presque semblables. Elles montrent une surface hétérogène dont quelques pores irréguliers se former dû à l'enlèvement des matières volatils lors de la thermoactivation. Par contre, l'image de MEB du CA-200 (figure II.4b) met en évidence quelques macropores et une morphologie de surface presque homogène.

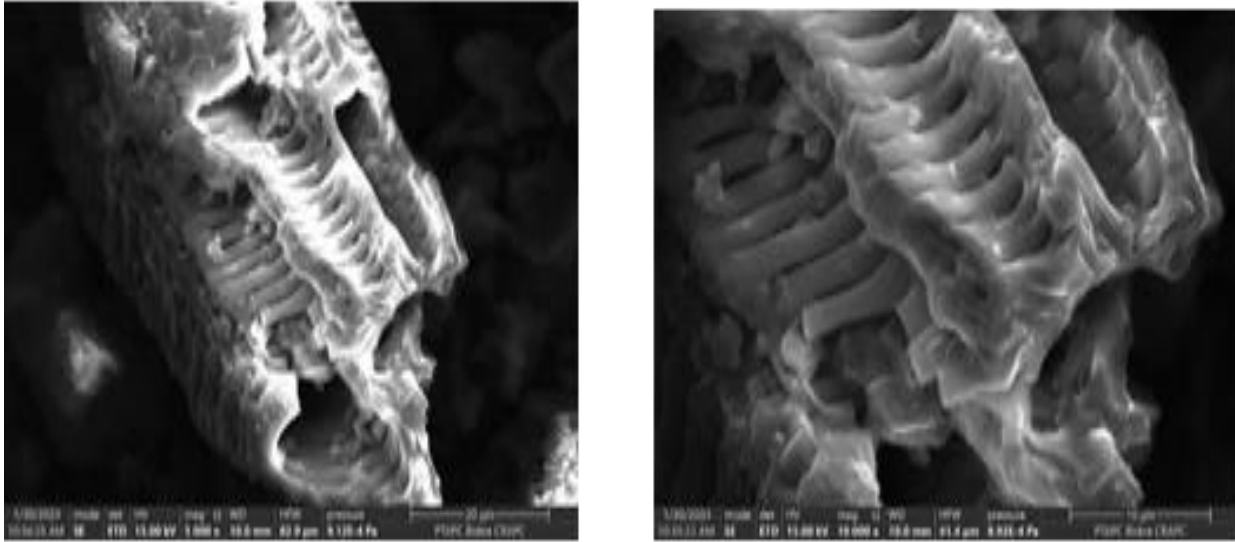
Les images du MEB (figure.II.4b) des CAs montrent que le volume des pores augmente en forme de tunnel et en structure alvéolaire comme on le trouve dans le CA-100, et de nouveaux pores sont créés causé par la réaction entre le carbone et l'agent activant déshydratant comme le montrent les images (figure.II.4b). L'augmentation de la concentration en acide orthophosphorique avec une pénétration profonde dans la structure carbonée et une température de 600°C, cela entraîne la formation des micropores et l'élargissement des micropores en mésopores dans le carbone activé.



**Figure II.4b.** Analyse MEB des charbons actifs préparés (CAs).

A partir de l'analyse par MEB de charbon actif modifié CA-EDA-100 (figure.II.4c) et le charbon actif non modifié CA-100, nous avons observé qu'il y a de différence significative dans les morphologies de surface de charbon actif avant (CA-100) et après fonctionnalisation (CA-EDA-100). Ces résultats expérimentaux suggèrent que le charbon actif CA-100 est modifié avec succès par l'éthylènediamine à partir des feuilles de Ficus Carica (en utilisant  $H_3PO_4$  comme agent d'activation) et modifié avec de l'éthylènediamine, à  $40^\circ C$ . La caractérisation après l'éthylènediamine a confirmé l'étape d'amidation qui a amélioré le processus d'adsorption. Le charbon actif non modifié CA-100 ainsi modifié (CA-EDA-100) est prometteur dans le domaine de l'adsorption, car il est peu coûteux à fabriquer, réutilisable et facile à fonctionnaliser, créant ainsi des possibilités d'élimination de nombreux polluants (à la fois organiques et inorganiques).

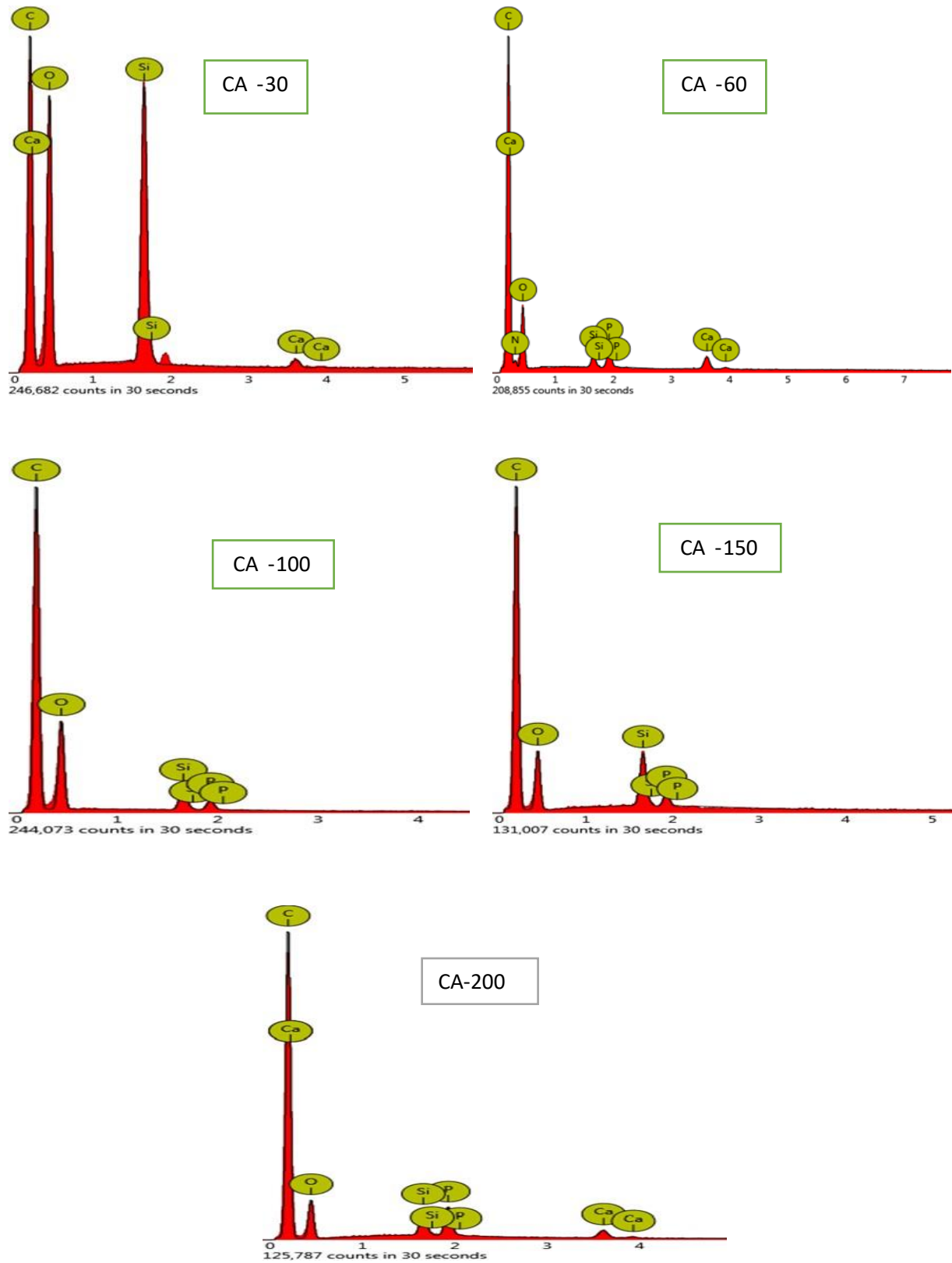
## CA-EDA-100



**Figure II.4c.** Analyse MEB de charbon actif préparé CA-EDA-100

Les charbons actifs ont été soumis à une analyse élémentaire de surface afin de déterminer leurs pourcentages massiques respectifs de C, H, N, O, S et P. La microanalyse X a été utilisée pour confirmer les compositions élémentaires qualitatives des surfaces des CAs.

Les données de l'analyse élémentaire de surface présentés dans le tableau II.4 mettent en évidence la prédominance de carbone (68,6 à 45,4 %) et de l'oxygène (20,8 à 47,1 %) avec la présence de Si (1,1 à 10,1%) et des quantités minimales de P (0 à 3,6 %), de Ca (0,4 à 1,5%) et de N (0 à 6,3%) sur les surfaces de CAs. Il est remarqué que quand la proportion d'imprégnation augmente de 30 à 200 %, la quantité en oxygène augmente d'une manière significative, allant de 20,8 % (CA-30) à 47,1 % (CA-200). Simultanément, la teneur en carbone diminue considérablement, de 68,6 % (CA-30) à 45,4 % (CA-200). L'analyse EDX montre la présence de petite teneur en phosphore compris entre 1 et 3,6%. Malgré le lavage trop poussé, l'analyse des spectres EDX des charbons actifs préparés thermochimiquement en utilisant de l'acide phosphorique a révélé l'existence de phosphore (figure.II.5). L'origine du phosphore ne peut être attribuée au  $H_3PO_4$  résiduel après le processus de lavage. En raison de l'interaction entre l'acide phosphorique et les espèces précurseurs lors de l'activation, les atomes de phosphore se lient à la surface des atomes d'oxygène ou de carbone.



**Figure.II.5.** Analyse EDX de composition élémentaire des surfaces de CAs préparés

**Tableau. II.4** : Analyse élémentaire EDX des surfaces des CAs préparés

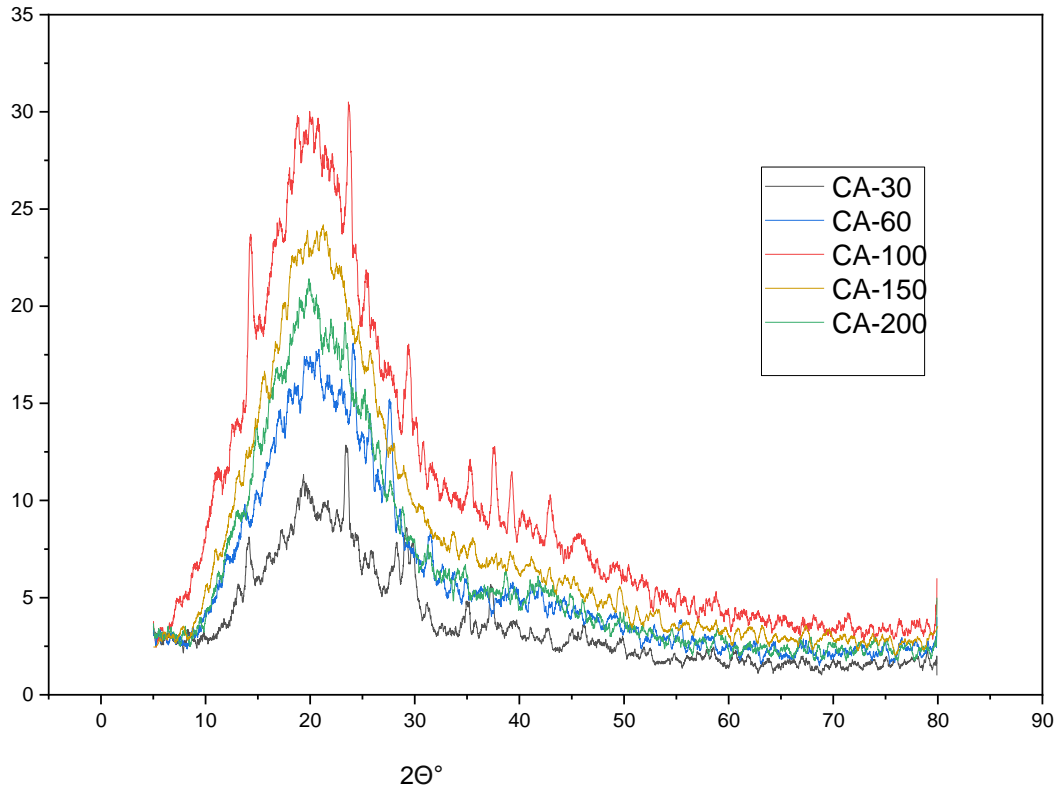
Élément	Adsorbants				
	CA-30	CA-60	CA-100	CA-150	CA-200
O (%)	20,8	33,5	34,7	42,4	47,1
C (%)	68,6	55,5	62,1	51,4	45,4
P (%)	/	2,1	1,0	1,4	3,6
Ca (%)	0,4	1,5	/	/	1,2
Si (%)	10,1	1,1	2,2	4,8	2,6
N (%)	/	6,3	/	/	/

#### II.2.2.6 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Afin de vérifier la composition des CAs, une anode  $\text{CuK}\alpha$  (1,54060 Å) en rotation (1,54060) a été utilisée dans une étude par diffractomètre à rayons X (XRD ; Rigaku MiniFlex600).

La Figure II.6 présente les courbes de diffraction des rayons X (DRX) des charbons actifs (CAs) préparés. Comme le montre cette analyse, les CAs produits présentent une structure similaire pour différents taux d'imprégnation. Les pics proéminents et larges apparaissant entre 20° et 35° peuvent être attribués au désordre du graphite, comme rapporté par Ioannidou, O.A., et col[161]. En outre, un pic mineur observé entre 40° et 50° peut être associé à l'empilement de couches de carbone aromatique. Des résultats similaires pour divers types des CAs préparés ont été rapportés dans de

nombreuses recherches [162-164] ainsi que pour le CA commercial [165]. D'après [166], les pics à environ  $24^\circ$  et  $43^\circ$  correspondent respectivement, aux plans (0 0 2) du désordre de carbone aromatique et aux plans (0 0 1) de la structure hexagonale du graphite, montrant la prédominance d'une structure amorphe.



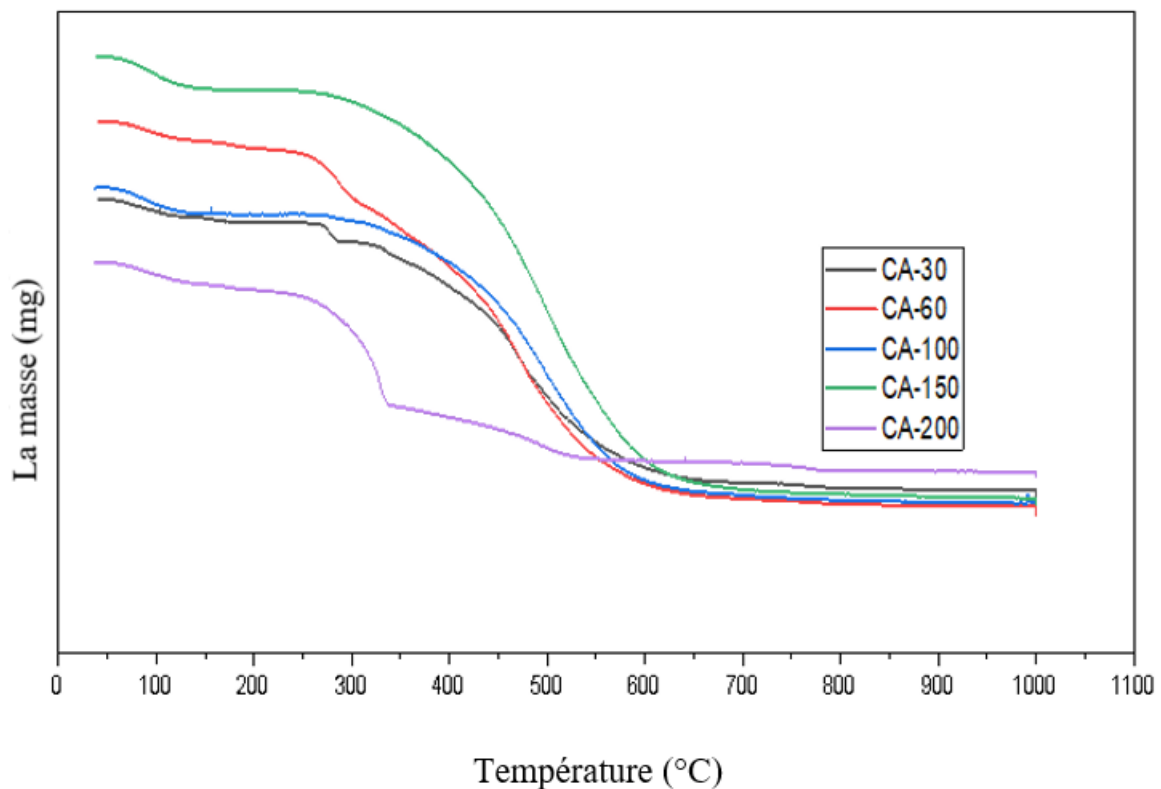
**Figure.II.6.** Diagrammes DRX des charbons actifs préparés.

### II.2.2.7 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le thermogravimètre DTG-60 de type Shimadzu a été utilisé pour analyser la thermogravimétrie des CAs entre 25 et  $1\ 000^\circ\text{C}$ , la vitesse de chauffage est de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , afin d'évaluer l'impact de l'imprégnation par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sur la perte de masse. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des CAs préparés démontrent un schéma de perte de poids en deux étapes, comme présenté sur la figure.II.7. Il est supposé que la libération de l'eau physiosorbée présente dans les micropores et mésopores est la cause de l'étape initiale, qui se produit jusqu'à  $250^\circ\text{C}$ . Cette perte de poids est plus grande ( $\sim 5\%$ ) pour le taux d'imprégnation 200% confirmant que ce charbon actif préparé à ce taux (CA-200) est plus hydrophile car il contient la teneur la plus élevée de l'oxygène (47,1%)

(tableau II.3) suivi par le CA150 (~ 4%) par contre cette perte de masse est moins grande à ~2,5%, ~ 3% et ~ 3,25 pour des taux d'imprégnation égales à 30% (CA-30), 60% (CA-60) et 100% (CA-100) respectivement, cela confirme que ces charbons actifs sont moins hydrophiles en raison de leurs faibles teneurs de l'oxygène notamment pour CA-30 (20,8%) (tableau II.4). L'étape suivante implique la dégradation thermique des groupes fonctionnels oxygénés qui se produit entre 300 et 800°C. D'autres chercheurs [46, 48, 49, 52, 60-62, 136] ont rapporté des résultats similaires sur une variété de charbons actifs préparés.

Des pertes de masse plus faibles ont été observées dans l'intervalle de température entre 700 à 1000°C pour les cinq charbons actifs, cela correspond aux plus faibles concentrations de groupes fonctionnels oxygénés de surface mesurées par le titrage sélectif (méthode de Boehm) sur ces charbons actifs (référéncé dans le tableau II.2).



**Figure.II.7.** Analyse thermogravimétrique (ATG) des CAs préparés.

### **II.2.2.8 Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)**

Les analyses des spectres IRTF, effectuées à par un spectromètre FTIR Perkin Elmer, ont permis d'identifier les différents groupes fonctionnels chimiques présents dans les charbons actifs (CAs). Les CAs ont été examinés sous forme de pastilles de KBr préparées (0,001 g de CA avec 0,1g de KBr) avec 20 balayages entre 4 000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  et une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  . La représentation des spectres d'analyse infrarouge des CAs synthétisés est illustrée dans la figure.II.7.

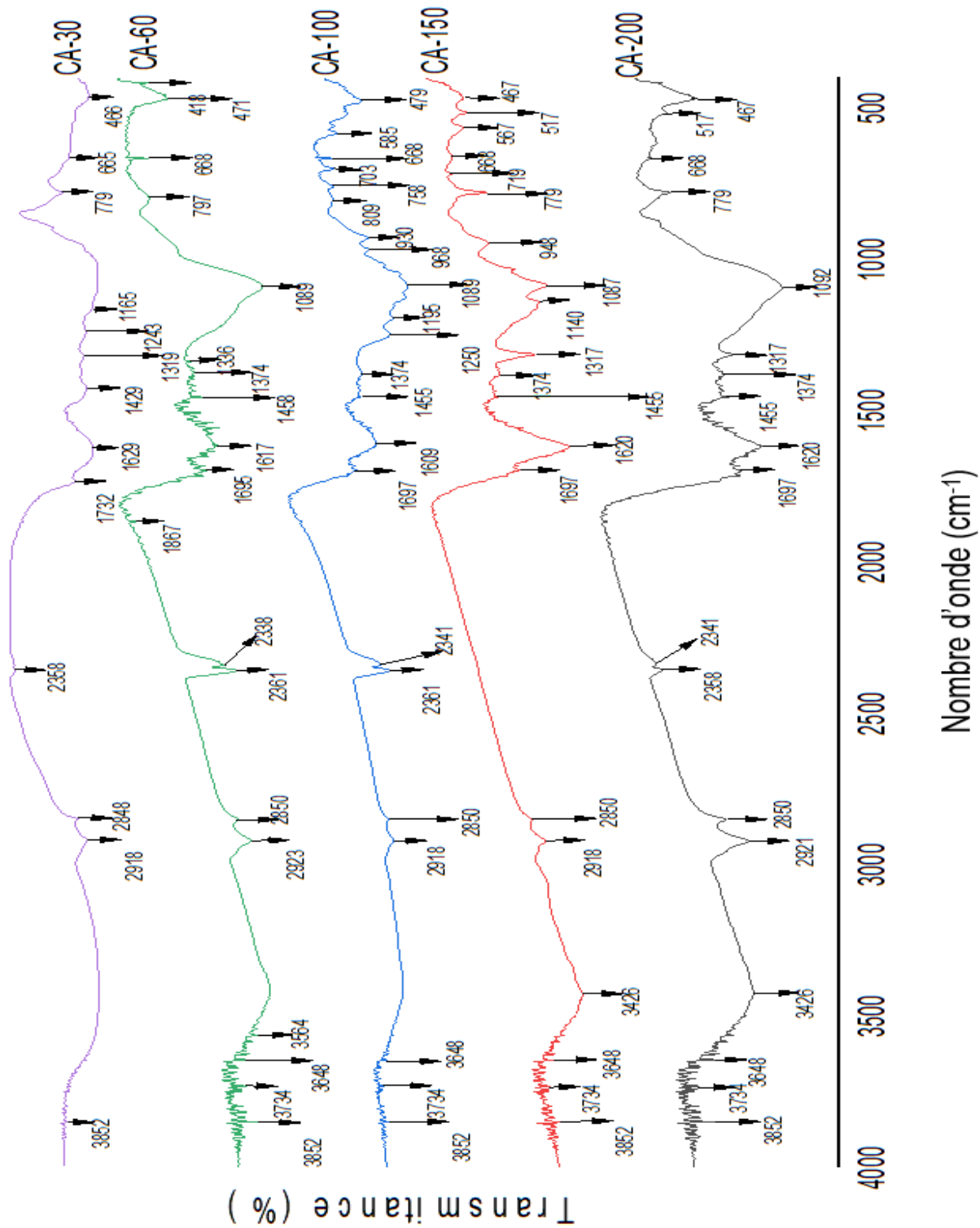


Figure.II.8. Spectres IRTF des CAs préparés.

Les spectres **IRTF** des CAs préparés (Figure.II.8) présentent des caractéristiques structurelles cohérentes avec des bandes distinctes. Une large bande a été observée à  $3426\text{ cm}^{-1}$ , peut être due à la présence de groupes hydroxyles libres (O-H) à la surface des CAs [167, 168] et l'eau physisorbée. Généralement, cette bande se renforce avec une hausse du taux d'imprégnation, ce qui est en accord avec l'augmentation de l'acidité détectée par les mesures de pH de CAs et l'analyse EDX.

De plus, les pics d'absorption à  $2923\text{ cm}^{-1}$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$  et  $1092\text{ cm}^{-1}$  peuvent être dus aux groupes  $\text{-CH}_2$  (groupes méthyle et méthylène)[169], aux liaisons  $\text{C}=\text{C}$  [170] et aux vibrations d'élongation «stretching» du C-O dans les phénols, les acides carboxyliques, esters et alcools, respectivement. Les pics compris entre  $612$  et  $779\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués à l'interaction d'espèces phosphorées résultant du processus d'activation de l'acide phosphorique [171]. Une bande à  $1697\text{ cm}^{-1}$  est apparue dans les CAs en raison de  $\nu\text{C}=\text{O}$  du groupe acide carboxylique, qui a indiqué que les charbons actifs ont été préparés avec succès par l'agent activant  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Généralement, cette bande se renforce avec une hausse du taux d'imprégnation, ce qui est en accord avec l'augmentation de l'acidité détectée par les mesures de pH de CAs et l'analyse EDX. Le spectre de IRTF de CAs montre également une bande d'absorption à  $2860\text{ cm}^{-1}$  est principalement due aux vibrations d'élongation du C—H aliphatique. Cette bande est également présente dans les groupes méthoxyles aromatiques. Cette bande est beaucoup plus faible. Les spectres des charbons actifs préparés montrent également une bande forte à  $1609\text{--}1629\text{ cm}^{-1}$  en raison des vibrations de liaisons  $\text{C}=\text{C}$  ( $\nu\text{ C}=\text{C}$ ) au sein des structures cycliques aromatiques. La bande moins intense à  $1455\text{ cm}^{-1}$  et à  $1458\text{ cm}^{-1}$  observée sur les spectres des CAs (100% ; 150% et 200%) et du CA-60, respectivement peut être attribuée aux vibrations de déformation (bending) de  $\text{CH}_2$ . Cependant, cette bande n'est pas observée dans le CA-30. Une bande d'absorption faiblement intense caractéristique du groupe méthyle (vibrations de déformation des C-H dans  $\text{CH}_3$ ) est observée à  $1374\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres infrarouges des CAs (60% ; 100% ; 150% et 200%). Cependant, cette bande n'est pas observée également dans le CA-30.

La bande à  $116\text{ cm}^{-1}$ , qui est plus visible sur le spectre de CA-30 que sur celui des CAs (60% ;100% ; 150% et 200%) est due aux vibrations d'élongation de C—O des éthers, acides, phénols et / ou groupes d'esters [172], en accord avec la teneur plus élevée de groupes phénols (0,088meq/g), de groupes lactones (0,1200 meq/g) et de groupes oxygénés totaux (0,243 meq/g)

calculée par le titrage de Boehm. La bande faiblement intense à  $1195\text{ cm}^{-1}$  est également observé dans le spectre de IR e CA-100 préparé est moins prononcée dans les spectres IR des CAs (30%; 60%; 150% et 200%). Cette bande correspond à l'étirement asymétrique de  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ( $\nu_{\text{as}}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), ce qui est compatible avec la teneur en groupes oxygénés qui est le plus élevé (0,0385 meq/g) dans l'échantillon CA100. La bande à  $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$  est attribué dès fois à la liaison chimique ionisée  $\text{P}^+-\text{O}^-$  dans les esters de phosphates acides [173] et aux vibrations symétriques dans les chaînes  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  (polyphosphate) [174]. Cette bande se définit mieux lorsque le taux d'imprégnation en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  augmente et est absente dans les charbons actifs préparés par activation au taux le plus faible (CA-30). Les bandes à 809, 758, 703  $\text{cm}^{-1}$  sont dues au mode de déformation «bending» hors du plan de  $\text{C}-\text{H}$  ( $\gamma\text{C}-\text{H}$ ) dans des cycles aromatiques substitués de manière différente.

### **II.2.2.9 Analyse comparative des charbons actifs CA-100 et CA-200 basée sur la technique d'adsorption/désorption de l'azote à 77,401K**

La détermination de la surface spécifique, du volume poreux et de la distribution de la taille des pores est cruciale pour comprendre les capacités d'adsorption des charbons actifs. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'adsorption/désorption d'azote à 77,401K, en utilisant l'appareil (ASAP/2020). Avant les mesures, les échantillons sont dégazés à  $150^\circ\text{C}$  sous vide pendant 12 heures pour éliminer les contaminants. La méthode BET est utilisée pour calculer la surface spécifique, tandis que la méthode BJH est appliquée pour l'analyse de la distribution de la taille des pores.

#### **II.2.2.9.1 Analyse de la surface spécifique**

Le CA-100 possède une surface spécifique BET de  $683,75\text{ m}^2/\text{g}$ , nettement supérieure à celle du CA-200, qui est de  $423,22\text{ m}^2/\text{g}$ . Cela indique que le CA-100 dispose d'une structure poreuse plus développée, capable de fournir une plus grande surface pour l'adsorption.

#### **II.2.2.9.2 Analyse des pores**

En termes de volume total des pores, le CA-200 montre un volume total de pores de  $0,352\text{ cm}^3/\text{g}$  (adsorption du point unique « single point »), par contre le CA-100 montre un volume total de

0,234 cm<sup>3</sup>/g. Le CA-200 a un volume de pores total supérieur, malgré une aire de surface spécifique inférieure, cela peut être dû à des pores plus grands (mésoporeux et/ou macroporeux).

La distribution de la taille des pores, comme indiqué par le diamètre moyen des pores ( $4V/A$  par BET), est de 2,739 nm pour le CA-100 et de 6,672 nm pour le CA-200 à la désorption et celle comme indiqué par le diamètre moyen des pores ( $4V/A$ ) de désorption BJH est de 4,258 nm pour le CA-100 et de 5,810 nm pour le CA-200. Le CA-200 a des pores significativement plus grands en moyenne.

Les deux échantillons montrent une large distribution de taille des pores. Toutefois, les caractéristiques spécifiques de distribution pourraient influencer différemment les performances d'adsorption, en fonction de la nature des molécules à adsorber. Le CA-200, ayant de volume de pores plus grand que le volume des pores de CA-100, pourrait être plus efficace pour l'adsorption de grosses molécules ou pour des processus où une grande rétention est requise. Ce volume de pores égal à 0,468 cm<sup>3</sup>/g et 0,705 cm<sup>3</sup>/g pour le CA-100 et CA-200, respectivement (tableau.II.5).

### **II.2.2.9.3 Aire et volume des micropores**

Le CA-100 a une aire microporeuse (415,16 m<sup>2</sup>/g) et un volume microporeux (0,167 cm<sup>3</sup>/g) qui sont plus grands que ceux de CA-200 (140,39 m<sup>2</sup>/g et 0,134 cm<sup>3</sup>/g, respectivement). Cela indique que CA-100 possède une proportion plus élevée de petits pores, ce qui est souvent préféré pour des applications comme la séquestration du CO<sub>2</sub> et l'élimination des métaux lourds tel que le chrome où une haute spécificité pour les petites molécules est nécessaire.

**Tableau.II.5:** propriétés de texture obtenues par des études d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> à 77,401K.

<b>Paramètre de texture et technique</b>	<b>CA-100</b>	<b>CA-200</b>
Aire de la surface totale du point unique «single point ‡»	675,01	365,96
Aire de la surface totale BET (m <sup>2</sup> /g)	683,75	423,22
Aire de la surface microporeuse (m <sup>2</sup> /g) (t-Plot)	415,16	140,39
Aire de la surface externe (m <sup>2</sup> /g) (t-Plot)	268,58	282,83
Aire de la surface mésoporeuse (Adsorption BJH, m <sup>2</sup> /g) <sup>#</sup>	193,75	577,50
Aire de la surface mésoporeuse (Désorption BJH, m <sup>2</sup> /g) <sup>°</sup>	290,87	444,66
Volume total des pores (cm <sup>3</sup> /g) <sup>''</sup>	0,468	0,705
Volume total des pores (cm <sup>3</sup> /g) <sup>*</sup>	0,139	0,027
Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g) (t-plot) <sup>*</sup>	0,167	0,134
Volume mésoporeux(Adsorption BJH, cm <sup>3</sup> /g) <sup>++</sup>	0,240	0,693
Volume mésoporeux (Désorption BJH, cm <sup>3</sup> /g) <sup>+</sup>	0,309	0,645
Diamètre moyen des pores de désorption (4V/A par BET) en nm	2,739	6,672
Diamètre moyen des pores (4V/A) de désorption BJH en nm	4,258	5,810

\* Volume des pores de diamètre entre 1,0623 nm et 300,0000 nm

+ Volume cumulé de désorption BJH (Barrett Joyner Halenda) des pores de diamètre entre 1,7000 nm et 300,0000 nm

++ Volume cumulé d'adsorption BJH (Barrett Joyner Halenda) des pores de diamètre entre 1,7000 nm et 300,0000 nm

°: Aire de la surface cumulative de désorption BJH (Barrett Joyner Halenda) des pores de diamètre entre 1,7000 nm et 300,0000 nm

#: Aire de la surface cumulative d'adsorption BJH (Barrett Joyner Halenda) des pores de diamètre entre 1,0623 nm and 300,0000 nm pour CA-200

#: Aire de la surface cumulative d'adsorption BJH (Barrett Joyner Halenda) des pores de diamètre entre 1,7000 nm and 300,0000 nm pour CA-100

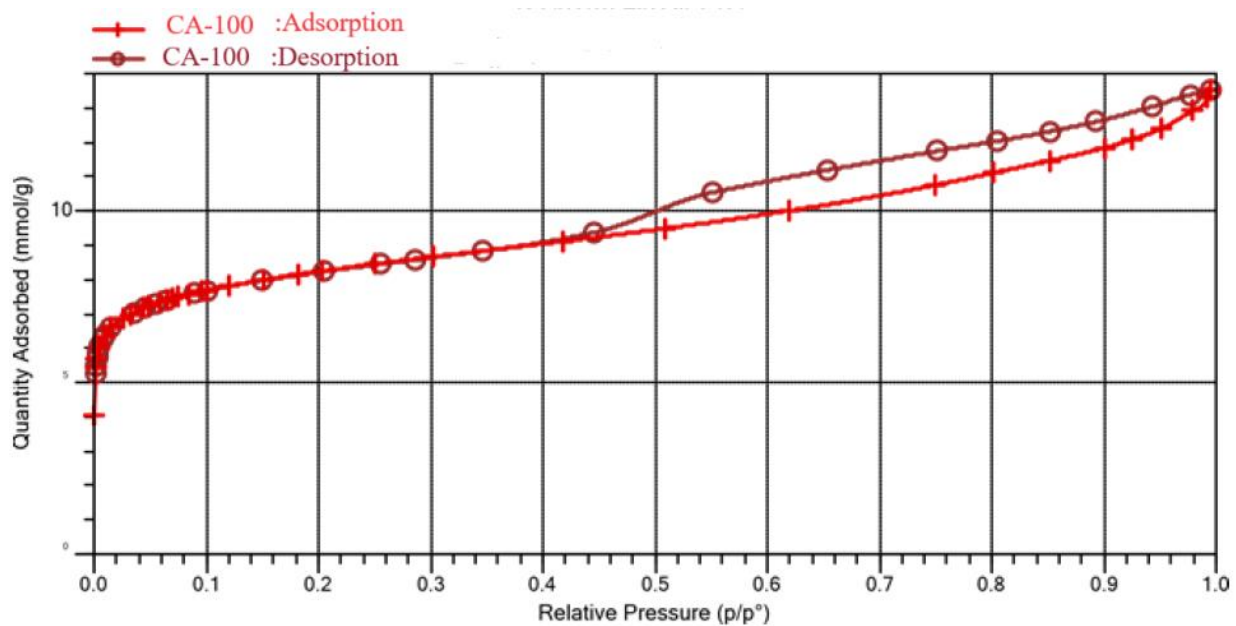
‡: Aire de la surface du point unique « single point » à  $P/P^0 = 0,150415534$  pour CA-200

‡: Aire de la surface du point unique « single point » à  $P/P^0 = 0,100411875$  pour CA-100

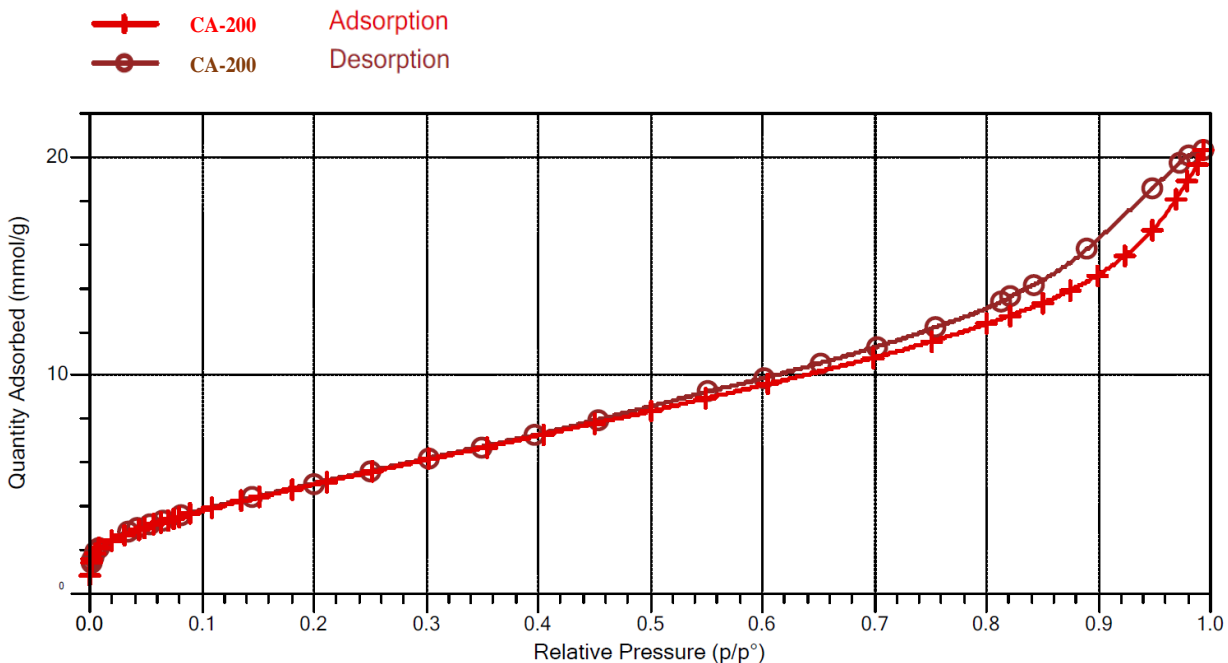
": Volume total des pores d'adsorption du point unique « single point » à  $P/P^0 = 0,995$  et

$P/P^0 = 0,993$  pour CA-100 et CA- 200, respectivement

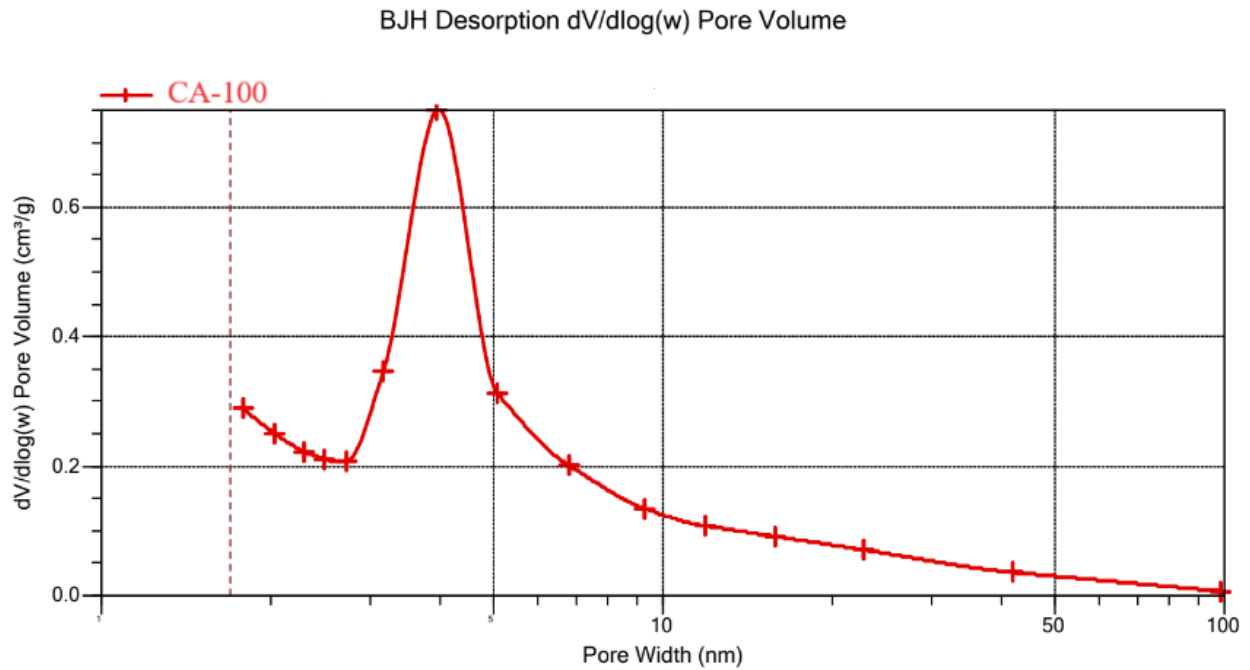
•: Volume total des pores d'adsorption du point unique « single point » des pores inférieurs à 0,777 nm de diamètre à  $P/P^0 = 0,0000842$ .



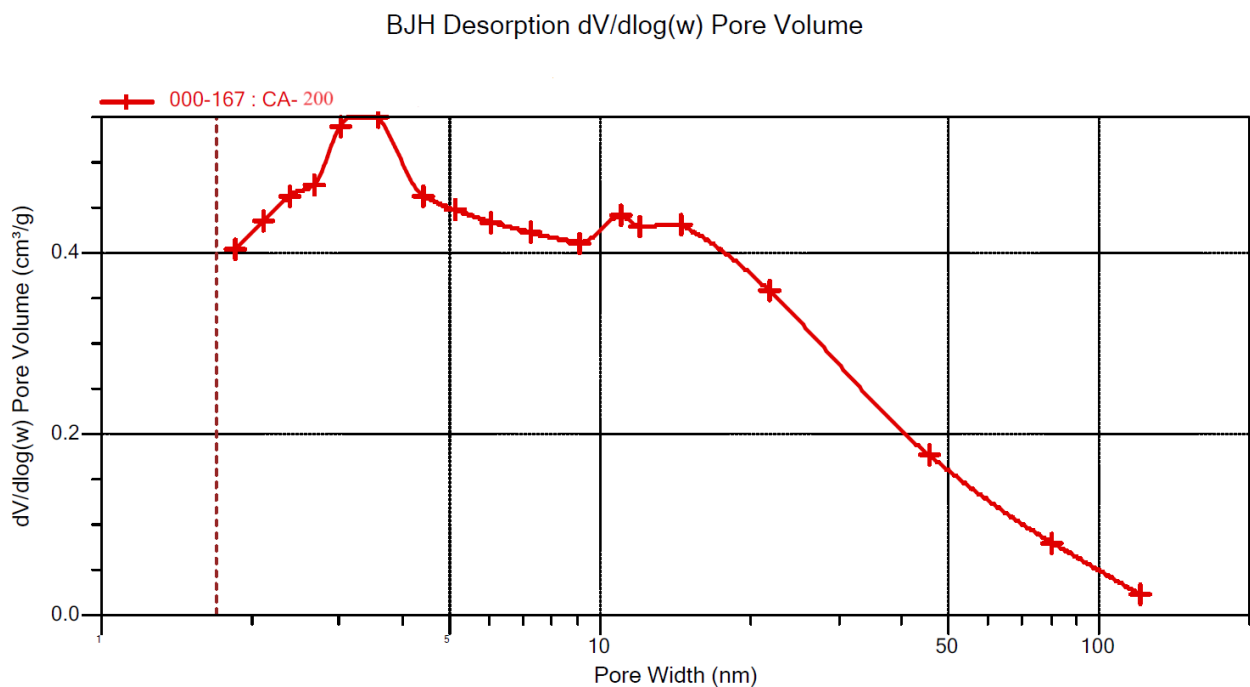
**Figure II. 9a.** Isotherme d'adsorption (symbole x) /désorption (symbole o) de N<sub>2</sub> à 77,401 K sur le charbon actif CA-100.



**Figure II. 9b.** Isotherme d'adsorption (symbole x) /désorption (symbole o) de N<sub>2</sub> à 77,401 K sur le charbon actif CA-200.



**Figure II.10a.** Distribution différentielle de la taille des pores calculée par la méthode BJH à partir de la boucle de désorption de charbon actif préparé CA-100.



**Figure II.10b.** Distribution différentielle de la taille des pores calculée par la méthode BJH à partir de la boucle de désorption de charbon actif préparé CA-200.

#### II.2.2.9.4 Adsorption – desorption d'azote à 77,401K

Les courbes d'isothermes d'adsorption (Figure II.9 a et b) pour CA-100 et CA-200, respectivement montrent comment la quantité de gaz d'azote adsorbée (en mmol/g) augmente avec la pression relative ( $p/p^\circ$ ). Les deux échantillons, CA-100 et CA-200, semblent suivre une tendance similaire où la quantité adsorbée augmente avec la pression relative.

Le CA-100 (Figure II.9a) montre une progression standard d'adsorption avec une augmentation continue de la quantité adsorbée à mesure que la pression relative augmente, indiquant une bonne accessibilité des pores et une surface active élevée.

Le CA-200 (Figure II.9b) montre également une augmentation similaire, mais avec une surface spécifique relativement élevée et un volume des pores qui est assez élevé. Cela indique non seulement une capacité d'adsorption élevée mais aussi une structure poreuse bien développée qui peut être avantageuse pour des applications nécessitant un grand volume poreux.

La présence d'une boucle d'hystérésis indique des phénomènes de condensation capillaire dans les pores des CAs (CA-100 et CA-200), ou des différences dans l'accessibilité des pores lors de la désorption par rapport à l'adsorption.

Néanmoins la Figure II.9, montre les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77,401K des charbons actifs CAs (CA-100 et CA-200). Le CA-100 montre une isotherme de type IIb avec une adsorption importante à faible pression relative ( $P/P_0$ ) et une boucle d'hystérésis plus prononcée de type H<sub>4</sub>, indiquant la présence simultanée de micropores et mésopores (60,71 % de micropores). Pour CA-200, le plateau de l'isotherme n'est pas atteint, ce qui indique un élargissement des pores. Cette isotherme montre une boucle d'hystérésis de type H<sub>4</sub>, moins prononcée que celle du CA-100. Elle est de type matériaux poreux où peut se produire un remplissage coopératif dans des pores plus larges (type Ib) (33,17 % de micropores) sur une gamme de pression relative ( $P/P_0$ ) plus élevée. D'après l'analyse par adsorption-désorption des CAs (CA-100 et CA-200), les isothermes des CAs (CA-30 et CA-60), il me semble que ce sont de types matériaux microporeux (type Ia) où le remplissage des micropores peut se produire par le remplissage primaire à pression relative ( $P/P_0$ ) très faible que dans le type Ib.

Les charbons CA-100 et CA-200 possèdent de volume poreux de  $0,468 \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $0,705 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivement, mais le volume mésoporeux est fortement plus élevé pour CA-200 ( $0,645 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) (Figure II.10b) que ceux de CA-100 ( $0,309 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). La Figure II.10a, illustrant les distributions différentielles de la taille des pores BJH calculées à partir de la boucle de désorption, montre que le CA-100 produit principalement des pores de diamètres inférieurs à 3 nm tandis que le CA-200 présente une distribution décalée vers les plus grandes tailles des pores ( $> 3 \text{ nm}$ ) (la distribution de taille de pores calculée à partir de la boucle de désorption montre un pic artefact au diamètre de environ 15 nm). La différence entre la distribution de taille de pore de CA-100 et de CA-200 réside évidemment dans la présence d'un plus grand volume poreux pour les diamètres supérieurs à 3 nm. La Figure II.10b confirme que les tailles des pores deviennent principalement mésoporeuses pour des taux d'imprégnation plus grands que 100 % (en massique).

En résumé, le CA-200 semble présenter une performance supérieure pour des gros composés organiques à celle de CA-100 en termes de sa surface spécifique son volume de pore mésoporeux. Cependant, les deux échantillons montrent des performances d'adsorption robustes et seraient probablement efficaces dans des applications nécessitant de l'adsorption des matériaux organiques et / ou inorganiques.

---

## **CHAPITRE III**

# **Application des charbons actifs préparés sur l'élimination du Cr (VI)**

---

### **III. Application des charbons actifs préparés sur l'élimination du Cr (VI)**

#### **III.1 Préparation et complexation du Cr (VI)**

Afin de préparer une solution mère de chrome (VI) 1 g/L : dissoudre 2,83 g de  $K_2Cr_2O_7$  dans 1 litre d'eau distillée avec un chauffage jusqu'à 140°C.

Pour la préparation du complexant, une solution de diphénylcarbazine à 0,25 % dissoudre dans l'acétone (0,25 g de diphénylcarbazine dans 96 ml d'acétone avec 4 mL d'acide sulfurique (1ml d'acide sulfurique + 9 mL d'eau distillée).

Pour la complexation du Cr (VI), 1mL de la solution de Cr (VI) avec 2,5 mL de complexant complété à 50 mL de l'eau distillée.

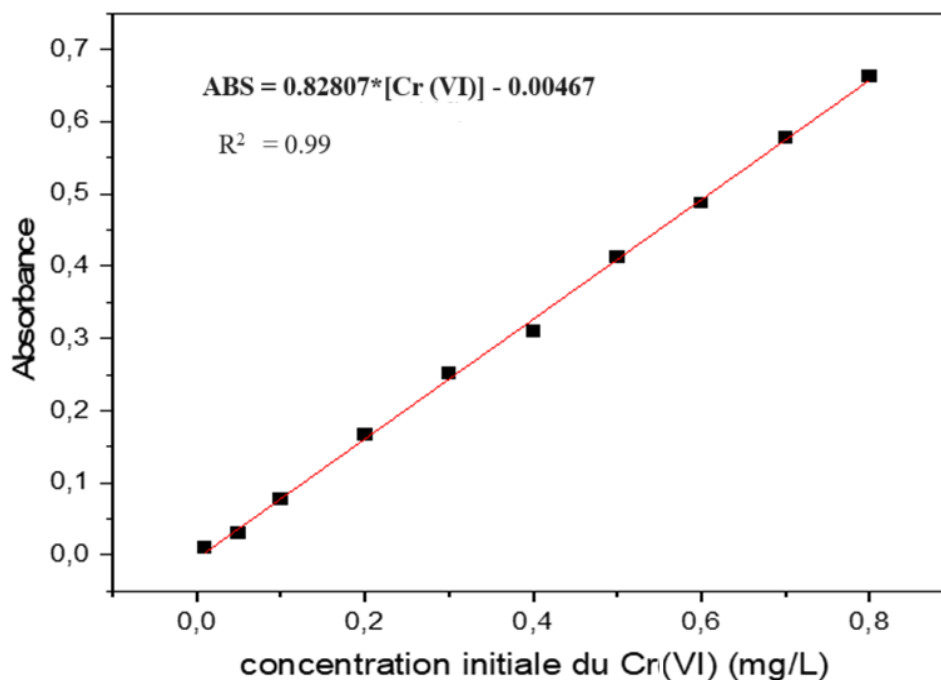
#### **III.2 Analyse de chrome hexavalent**

Un balayage spectral par spectrophotomètre UV-V (Thermo scientific) d'une solution du Cr (VI) à 100 mg.L<sup>-1</sup> a été utilisé pour obtenir le spectre d'absorption UV-V du Cr (VI). L'absorption maximale du Cr (VI) se situe à une longueur d'onde de 554 nm.

#### **III.3 Établissement de la courbe d'étalonnage du Cr (VI)**

Pour identifier la gamme de concentration où la loi de Beer-Lambert (Equation III.1) est applicable, nous avons tracé la courbe d'étalonnage du Cr (VI) en se basant sur le résultat précédent ( $\lambda_{max} = 554$  nm). Pour l'étalonnage, on utilise des solutions de différentes concentrations, diluées à partir d'une solution de 100 mg/L. Les résultats obtenus sont utilisés pour tracer la courbe d'étalonnage. Après avoir calculé les concentrations inconnues du Cr (VI) en mesurant son absorbance, la courbe peut être reportée sur le graphe (Figure.III.1)  $A=f(C)$ .

$$ABS = \epsilon l C \quad (III.1)$$



**Figure.III.1.** La courbe d'étalonnage de Cr (VI).

#### **III.4 Etude de l'adsorption du Cr (VI) sur les charbons actifs préparés**

Une étude d'adsorption a été réalisée selon un procédé batch, un volume prédéterminé de solution de Cr (VI) a été combiné avec une masse de chaque charbon actif (CA) dans un réacteur et agité jusqu'à l'équilibre. Le mélange a été filtré une fois l'équilibre atteint, et le filtrat a ensuite été combiné avec du 1,5 diphénylcarbazide (complexation du chrome) et examiné avec un spectrophotomètre UV-V à 554 nm.

Des études ont été réalisées sur les impacts de différents paramètres de fonctionnement, notamment la dose de charbon actif (CA), l'acidité de la solution, la température, la durée de contact et la concentration du Cr (VI) initiale. En outre, Les isothermes de l'adsorption ont été étudiés dans les conditions optimales. Equation.III.2 et équation.III.3 ont été utilisés pour calculer la capacité d'adsorption du Cr (VI) à l'équilibre, ( $q_e$ ) et au temps  $t$  ( $q_t$ ), respectivement [175, 176].

$$q_e (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e)(\text{mg/L})}{m_{CA} (\text{g})} V(\text{L}) \quad (\text{III. 2})$$

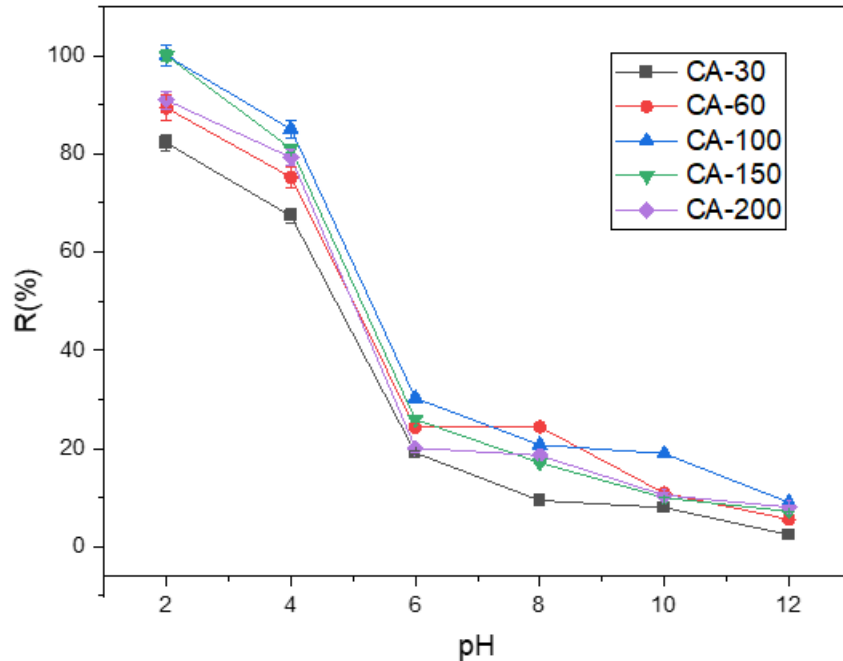
$$q_t (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_t)(\text{mg/L})}{m_{CA} (\text{g})} V(\text{L}) \quad (\text{III. 3})$$

### **III.5 Optimisation des conditions d'adsorption du chrome hexavalent Cr (VI) sur charbons actifs**

Dans cette section, nous avons étudié les conditions optimales d'adsorption du métal Cr (VI) dans le but d'éliminer le maximum de Cr (VI) et de comparer la capacité d'adsorption des différents CAs synthétisés dopés et non dopés dans les mêmes conditions, pour cela, nous avons étudié les effets de différents paramètres sur l'adsorption du polluant, tels que le pH du milieu, la température, la dose des charbons actifs (CAs), la concentration du Cr (VI) initiale et la durée de contact et aussi l'effet du dopage par éthylènediamine. Les résultats de cette optimisation seront appliqués dans l'étude de l'adsorption de Cr (VI) pour obtenir les isothermes d'adsorption, les modèles et les paramètres d'adsorption pour évaluer la capacité d'adsorption.

#### **III.5.1 Effet de l'acidité du milieu sur l'adsorption du Cr (VI)**

L'étude révèle l'impact du pH, allant de 2 à 12 pour éliminer le Cr (VI) par adsorption en utilisant des charbons actifs (ACs) préparés (Figure III.2). L'efficacité d'élimination par adsorption la plus élevée a été obtenue à un pH très bas (milieu fortement acide), avec un pourcentage qui varie entre 98,18 % et 75,33 % à pH 2 et 4, respectivement. Cet résultat est conforme aux études antérieures (Benmahdi et al., 2022 ; Ghorbani et al., 2020) [37] [177]. Cela est dû à la forme anionique du hydrogencromate,  $\text{HCrO}_4^-$ , qui prédomine dans les solutions à pH bas (fortement acides) et est attiré vers les surfaces des charbons actifs (CAs) chargées positivement. Les adsorbants préparés ont un pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) légèrement acide, ce qui indique que leurs surfaces sont chargées positivement à des niveaux de pH inférieurs à leur  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  et leurs surfaces sont chargées négativement à des niveaux de pH supérieurs à leur  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Le  $\text{pH} = 2$  est la valeur optimale.



**Figure.III.2.** Effet du pH sur l'adsorption du Cr (VI) dans les charbons actifs (CAs) préparés :

durée = 2h, température ambiante et concentration initiale en Cr (VI) = 100 mg.L<sup>-1</sup>

La dépendance d'adsorption du chrome (VI) au pH est influencée par la présence de différentes espèces de chrome à différents niveaux de pH, notamment ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). La spéciation du chrome, comme l'illustre la figure.III.3, révèle des formes dominantes distinctes à différentes plages de pH. Dans la plage de pH de 2 à 6, l'espèce prédominante est  $\text{HCrO}_4^-$  (forme de chrome hexavalent tandis que l'espèce dominante de chrome au-dessus de pH 6 est  $\text{CrO}_4^{2-}$  (forme ionique). Dans notre étude, nous avons déterminé que les  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  des charbons actifs préparés sont inférieurs à 6, indiquant une surface chargée positivement à pH du milieu < 6 et une surface chargée négativement à pH du milieu > 6. Le processus d'adsorption est considéré comme favorable dans des conditions acides en raison de la prévalence de l'espèce (chromate  $\text{HCrO}_4^-$ ), induisant une attraction électrostatique avec la surface chargée positivement du charbon actif et vice versa.

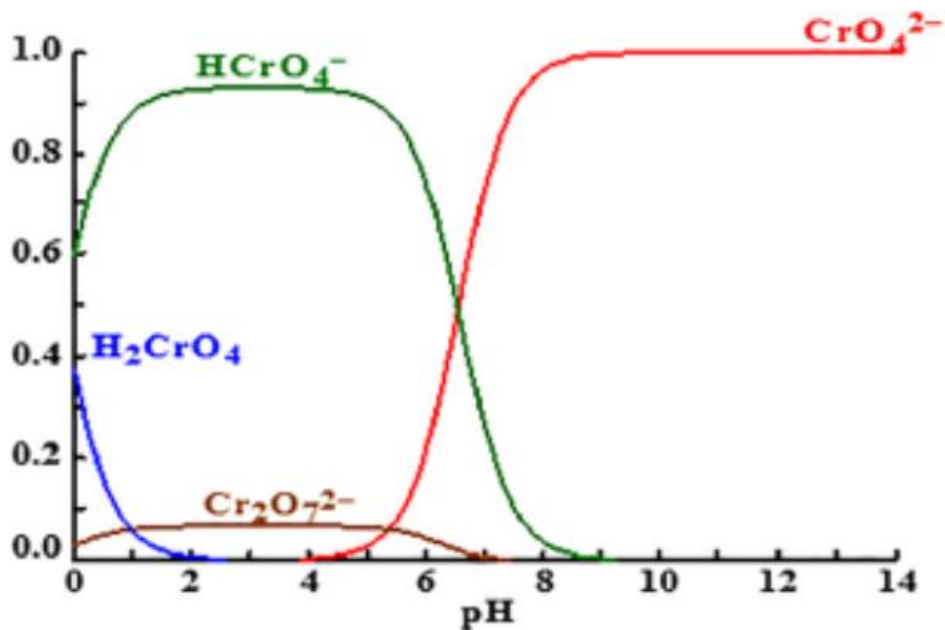
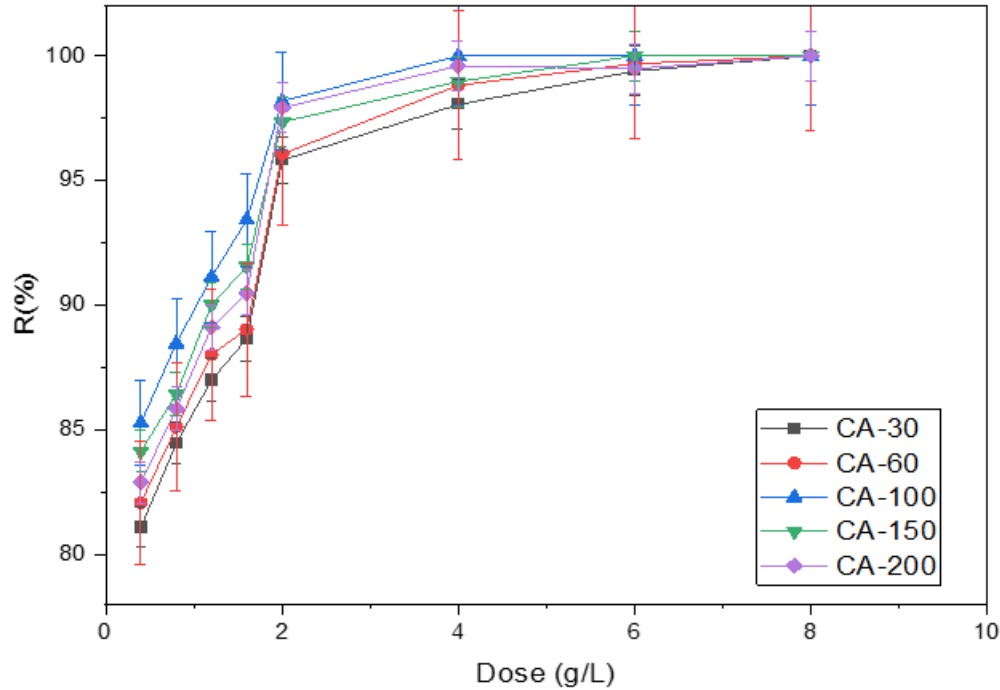


Figure III.3. Diagramme de répartition des espèces du chrome.

### III.5.2 Effet de la dose du CA sur l'adsorption du Cr(VI)

L'impact de la dose des CAs pour éliminer le Cr (VI) par adsorption est illustré sur la figure.III.4. Il est évident qu'avec une augmentation de la quantité du charbon actif (CA), l'efficacité de l'adsorption augmente également, ce qui est dû à la présence d'un nombre accru de sites d'adsorption disponibles sur la surface du CA. Tous les CAs présentent un comportement comparable, avec seulement une légère variation dans leur efficacité d'élimination. La dose optimale des charbons actifs (CAs) pour l'élimination efficace du Cr (VI) a été déterminée à 2 g/L, atteignant une efficacité d'élimination de 98 %. Cette dose a ensuite été maintenue constante pour une étude plus approfondie.



**Figure.III.4.** Effet de la dose des charbons actifs (CAs) sur l'adsorption du Cr (VI) : pH = 2, temps = 2 h, température ambiante et concentration initiale de Cr (VI) = 100 mg.L<sup>-1</sup>

### III.5.3 Effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI)

L'influence de la température revêt une importance capitale dans les études portant sur l'adsorption. Ce processus implique le transfert de chaleur entre deux phases, liquide et solide, pouvant se manifester sous forme de réactions exothermiques ou endothermiques. Pour examiner l'impact de la température thermique sur la capacité de l'adsorption du Cr (VI), nous avons utilisé un bain thermostaté à différentes températures successives : 20°C, 30°C, 45°C et 60°C. Dans ces expériences, la dose de charbon actif (CA) est de 2 g/L, le temps de l'adsorption est de 2 heures, et la vitesse d'agitation est de 300 tr/min. Ces paramètres nous ont aidés à examiner l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption du chrome (VI) et d'obtenir des informations précieuses pour la conception de procédés d'élimination des contaminants.

Nous avons calculé les paramètres thermodynamiques d'adsorption, notamment l'enthalpie ( $\Delta_{ads}H_T$ ), l'entropie ( $\Delta_{ads}S_T$ ) et l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta_{ads}G_T$ ), qui sont listés dans le

Tableau.III.1. Ces calculs ont été effectués en traçant le  $\ln K_L$  en fonction de  $1/T$ , et en appliquant les équations III.4, III.5 et III.6 suivantes [178, 179].

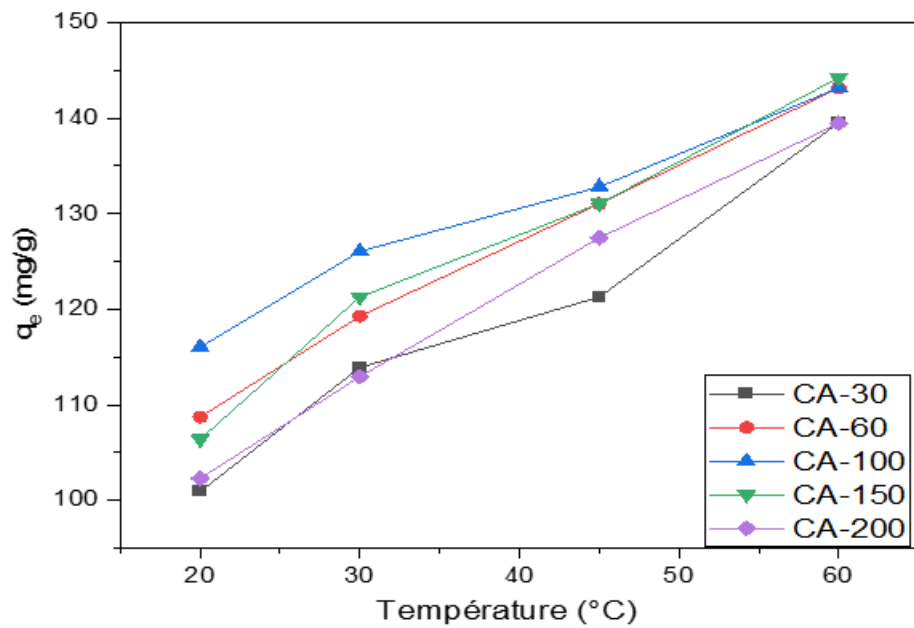
$$\ln K_L = \frac{\Delta_{\text{ads}}S_T^\circ}{R} - \frac{\Delta_{\text{ads}}H_T^\circ}{RT} \quad (\text{III.4})$$

$$K_L = Q_e / C_e \quad (\text{III.5})$$

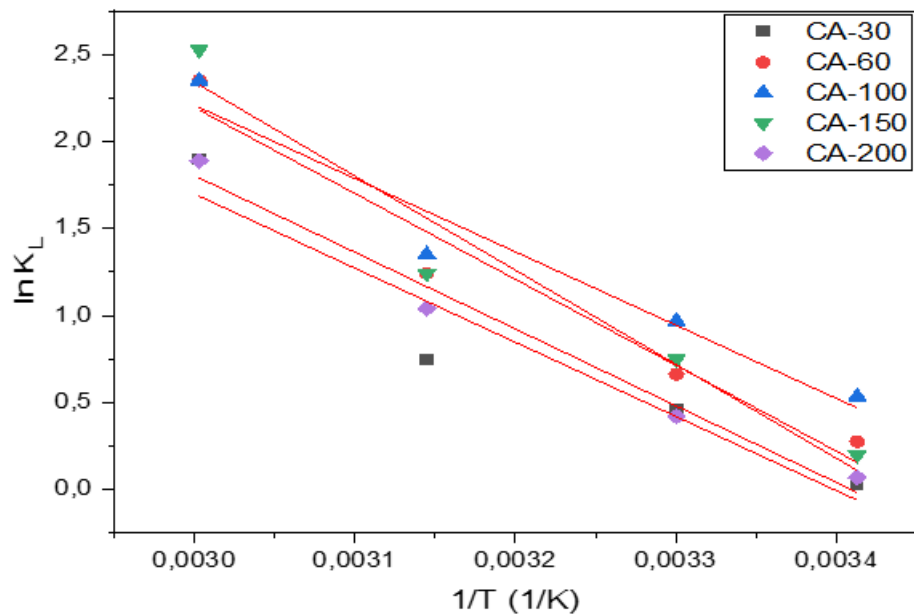
$$\Delta_{\text{ads}}G_T^\circ = - RT \ln K_L \quad (\text{III.6})$$

Où  $K_L$  représente le facteur constant de Langmuir, exprimée en  $(L \cdot g^{-1})$ ;  $T$  représente la température en  $K$  et  $R$  est la constante des gaz parfaits, qui vaut  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Selon les données (Figure III.5), une augmentation de la capacité d'adsorber le chrome a été observée selon les variations de température. Le tableau III.1 représente les paramètres thermodynamiques des CAs, de sorte que les valeurs de  $\Delta_{\text{ads}}G_T^\circ$  pour tous les CAs sont négatives, indiquent que l'adsorption est faisable et spontanée. Selon les résultats obtenus des enthalpies (Tableau.III.1), le processus d'adsorption est de type physique et se caractérise par sa nature endothermique ( $\Delta_{\text{ads}}H_T^\circ$  positif) (physisorption) ( $\Delta_{\text{ads}}H_T^\circ$  de  $\pm 20$  à  $\pm 40 \text{ kJ/mol}$  compris entre 5 et  $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [179]). Les valeurs des variations de l'entropie  $\Delta_{\text{ads}}S_T^\circ$  positives indiquent un accroissement de désordre à l'interface liquide -solide lorsque l'adsorbat (Cr (VI)) est adsorbé par les adsorbants (CAs).



**Figure III.5.** Effet de la température sur l'adsorption du Cr (VI).



**Figure III.6.** Représentation de  $\ln K_L$  en fonction de  $(1/T)$ .

**Tableau.III.1** : Paramètres thermodynamiques des charbons actifs préparés (CAs).

Paramètres							
Adsorbant	Température (°C)	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L·g <sup>-1</sup> )	ΔG° (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔH° (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS° (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>CA-30</b>	20	100,92	1,028	-0,068	35,4108	120,3518	0,87
	30	113,90	1,578	-1,149			
	45	121,29	2,112	-1,977			
	60	139,50	6,645	-5,243			
<b>CA-60</b>	20	108,72	1,317	-0,670	41,0282	141,3320	0,93
	30	119,27	1,941	-1,670			
	45	131,06	3,460	-3,282			
	60	143,17	10,487	-6,506			
<b>CA-100</b>	20	116,06	1,710	-1,306	35,0028	123,3637	0,92
	30	126,06	2,633	-2,439			
	45	132,80	3,862	-3,572			
	60	143,17	10,487	-6,506			
<b>CA-150</b>	20	106,38	1,219	-0,483	44,9269	154,2476	0,92
	30	121,29	2,112	-1,884			
	45	131,06	3,460	-3,282			
	60	144,22	12,496	-6,991			
<b>CA-200</b>	20	102,30	1,072	-0,170	36,6474	124,9415	0,97
	30	112,94	1,524	-1,061			
	45	127,48	2,831	-2,751			
	60	139,456	6,614	-5,230			

### **III.5.4 Effet de la concentration initiale du Cr (VI) sur la quantité adsorbée par les CAs**

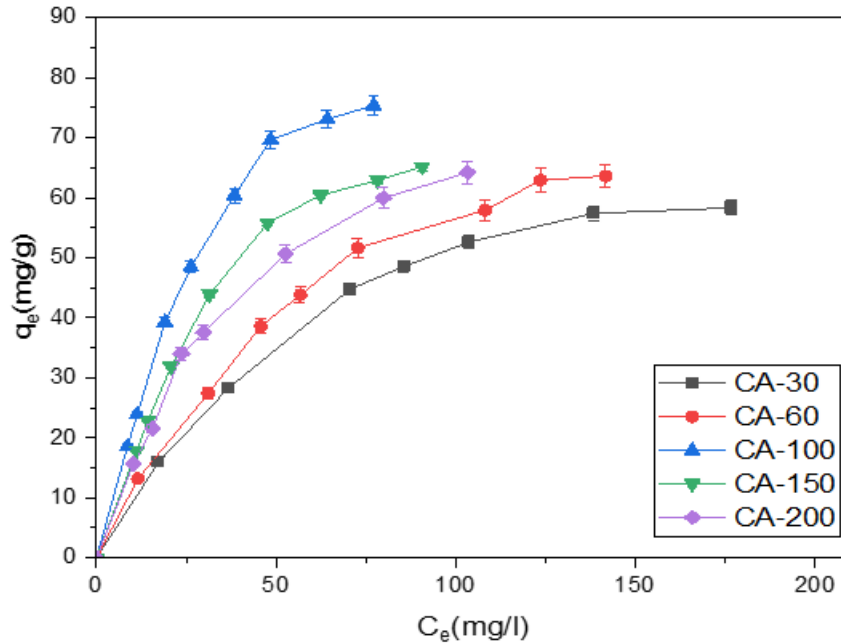
L'examen de l'impact de la concentration du Cr (VI) initiale sur le processus d'adsorption permet de déterminer la concentration maximale possible de la solution qui peut traiter efficacement les charbons actifs synthétisés (CAs) pendant le processus d'adsorption. La concentration initiale est suffisante pour vaincre toutes les résistances au transfert de masse des molécules entre les phases solides et aqueuses [180]. Pour étudier l'impact de la concentration du Cr(VI) initiale sur la capacité adsorbée ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) par les charbons actifs et les charbons actifs dopés par l'éthylendiamine, nous avons préparé différentes concentrations initiales du Cr (VI) dans une gamme de concentrations initiales (50 à  $450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Les paramètres opératoires sont les suivants :  $\text{pH} = 2$ , temps = 2 heures, dose d'adsorbant =  $2 \text{ g/L}$  et vitesse d'agitation =  $300 \text{ tr/min}$ .

La capacité d'adsorption du chrome (VI) change selon son concentration initiale.

Nous constatons une augmentation des capacités de fixation du Cr (VI) à l'équilibre pour des concentrations initiales faibles en Cr (VI) et un ralentissement pour les concentrations élevées, décrivant ainsi la limite d'adsorption, le ralentissement de capacité pour adsorber du Cr (VI) est attribué à l'occupation des sites actifs.

#### **III.5.4.1 Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les différents charbons actifs préparés**

Les courbes des isothermes d'adsorption à l'équilibre de tous les CAs préparés ont été étudiées dans la plage de concentration du Cr (VI) initiale, allant de 50 à  $450 \text{ mg/L}$ , dans des conditions opérationnelles optimales (dose du CA  $2 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH}$  de milieu 2, temps de contact 2 heures et température ambiante). Les résultats des isothermes sont illustrés sur la figure.III.7. Il est évident que la quantité de Cr (VI) adsorbée augmente suivant l'accroissement des concentrations résiduelles de Cr (VI) à l'équilibre, affirmant les caractéristiques d'adsorption favorables du Cr hexavalant sur tous les CAs préparés, bien qu'avec de légères variations de capacité d'adsorption d'équilibre entre les différents échantillons de CAs.



**Figure.III.7.** Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les ACs préparés : dose de CA = 2 g/L, pH= 2, temps de contact = 2 h et température ambiante.

### III.5.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les différents CAs préparés

Deux modèles d'isothermes d'adsorption, à savoir le modèle de Freundlich (équation 7) [53] et le modèle de Langmuir (équation 8) [54], ont été utilisés pour évaluer les paramètres d'adsorption du Cr (VI) ; ils sont donnés par les équations suivantes :

#### III.5.4.2.1 Modèle de Freundlich

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(III.7)}$$

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad \text{(III.8)}$$

Où :

$q_e$  (mg/g) : capacité d'adsorption à l'équilibre ;

$C_e$  (mg/L) : concentration de Cr (VI) à l'équilibre;

$n, K_F$  : constantes de Freundlich

La représentation graphique de  $\log q_e$  selon les variations de  $\log C_e$  aide à établir les valeurs de  $n$  et  $K_F$ .

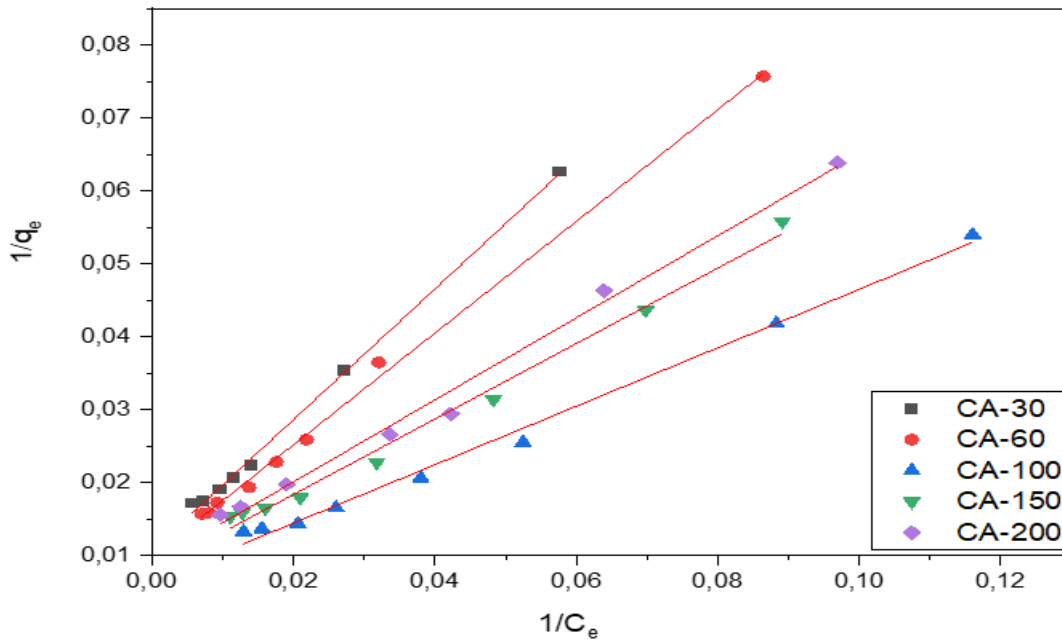
### III.5.4.2.2 Modèle de Langmuir

$$(1/q_e) = 1/q_m + 1/q_m K_L C_e \quad (III.9)$$

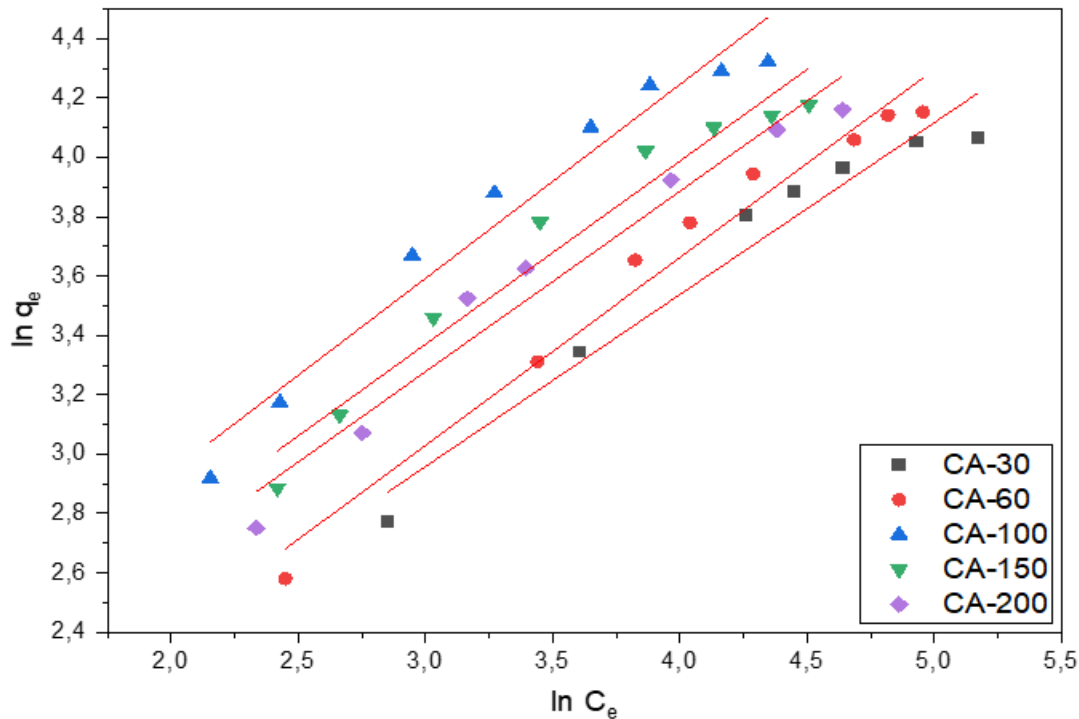
Où :  $q_m$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) : la capacité maximale d'adsorption pour une monocouche sur charbon actif;

$q_e$  : la capacité d'adsorption au point d'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  $K_L$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) : la constante de Langmuir.

Le tracé de  $1/q_e$  en fonction de  $C_e$  permet de déterminer  $q_m$  et  $K_L$



**Figure.III.8.** Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du Cr(VI) sur CAs.



**Figure.III.9.** Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) sur CAs.

Les valeurs des paramètres pour chaque isotherme d'adsorption ont été fournies dans le tableau.III.2. Les valeurs de facteur de corrélation ( $R^2$ ) révèlent que le modèle de Langmuir décrit de manière appropriée les données d'adsorption pour tous les CAs. La capacité d'adsorption maximale augmente de 93,28 à 155,27 mg/g à mesure que le rapport d'imprégnation augmente de 30 à 100 %. Ensuite, avec une nouvelle augmentation du rapport d'imprégnation de 100 à 200 %, la capacité d'adsorption maximale diminue jusqu'à 112,86 mg/g. Parmi les CAs, le CA-100 se distingue par la capacité maximale d'adsorption la plus élevée, ce qui suggère que le taux d'imprégnation optimal de l'agent activant déshydratant ( $H_3PO_4$ ) est de 100%. Ce résultat souligne le rôle crucial de la concentration d'imprégnation dans la modification de la capacité des charbons actifs (CAs) à adsorber le Cr (VI).

**Tableau. III. 2 :** Constantes des isothermes d'adsorption d'élimination du Cr(VI) par CAs préparés.

Modèle	paramètres	Adsorbent				
		CA-30	CA -60	CA -100	CA -150	CA -200
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg/g)	93,28	101,31	155,27	124,37	112,86
	$K_L$ (L/mg)	0,011	0,012	0,016	0,0155	0,015
	$R_L$	0,62	0,608	0,608	0,562	0,559
	$R^2$	0,997	0,997	0,992	0,990	0,989
<b>Freundlich</b>	$1/n$	0,57	0,633	0,65	0,61	0,60
	$K_F$	3,39	3,09	5,12	4,57	4,28
	$R^2$	0,948	0,968	0,952	0,95	0,95

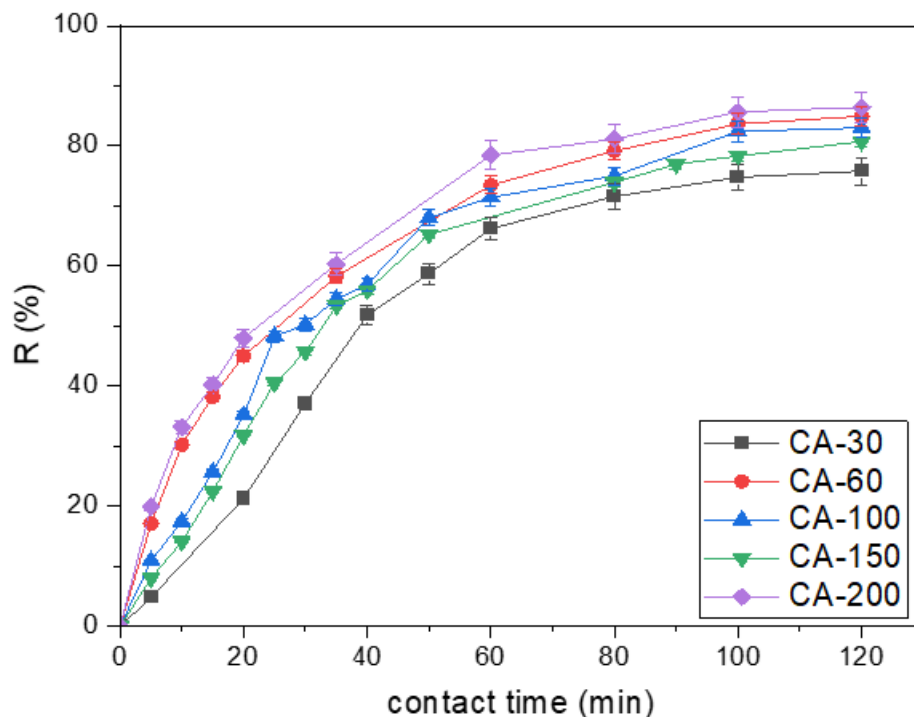
La capacité maximale d'adsorption de CA-100 est comparée avec celle des autres CAs préparés de la littérature utilisés pour éliminer le Cr (VI), comme illustré dans le tableau.III.3. On peut voir que le CA-100 préparé présente une capacité d'adsorption généralement supérieure à celle des autres CAs de la littérature. La capacité maximale d'adsorption par rapport à la majorité des adsorbants rapportés, dans le tableau.III.3 réaffirmant son efficacité pour éliminer le Cr(VI). Ce CA-100 peut être considéré comme un adsorbant prometteur pour éliminer efficacement le Cr (VI) de l'eau usée.

**Tableau III.3:** Comparaison de charbon actif préparé (CA-100) avec d'autres charbons actifs de la littérature.

Précurseur	Conditions d'activation	Modèle d'isotherme	$q_m$ (mg/g)	Référence
Fibre libérienne de Ficus carica	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Chauffage par micro-ondes (5min; 600 W)	Langmuir	44,84	[181]
Aloévera	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sous N <sub>2</sub> , 800°C	Langmuir	58,83	[182]
Pelure de pastèque	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Langmuir	72,46	[183]
Baie d'argent	ZnCl <sub>2</sub> , 500 °C,	Langmuir	88,57	[37]
Épluchure d'orange	ZnCl <sub>2</sub> , 700 °C	Langmuir	133,33	[184]
Feuilles de Ficus carica	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , sous N <sub>2</sub> , 600 °C	Langmuir	155,27	Cette étude
Paille de maïs	KOH, sous N <sub>2</sub> , 800° C	Langmuir	176,37	[185]
Marc de café utilisé	KOH, 400 °C	Langmuir	187,6	[186]

### III.5.5 Effet de temps de contact sur l'adsorption du Cr(VI)

L'influence de la durée de contact sur l'élimination du Cr (VI) a été étudié à une concentration initiale de 100 mg/L en utilisant les charbons actifs (CAs) préparés, comme le montre la figure.III.10. Les résultats mettent en évidence qu'une extension du temps de contact plus élevée correspond à une augmentation de l'efficacité de traitement du Cr (VI) par adsorption. Ce phénomène peut être attribué au temps de contact prolongé facilitant la diffusion du Cr (VI) dans la surface microporeuse des CAs, lui permettant de se lier efficacement aux sites d'adsorption disponibles. On observe que l'équilibre dans le processus d'adsorption est atteint après environ 2 heures à 1 h 40 min de temps de contact, et la durée de 2 heures (pour assurer le maximum d'adsorption) a ensuite été adoptée comme temps de contact à l'équilibre pour une étude plus approfondie pour les cinq CAs étudiés et que  $q_{eCA-200} > q_{eCA-60} > q_{eCA-100} > q_{eCA-150} > q_{eCA-30}$ . Ceci traduit que la performance de l'adsorbant n'est pas en accord avec l'augmentation de taux d'imprégnation.



**Figure.III.10.** Effet du temps de contact d'adsorption du Cr (VI) sur les CAs préparés : dose de CAs = 2g/L, pH = 2, température ambiante et concentration de Cr (VI) = 100 mg/L

### III.5.5.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cr (VI)

Nous avons appliqué quatre modèles cinétiques d'adsorption (chapitre I) afin d'identifier le mécanisme réactionnel qui régit le phénomène d'adsorption du chrome hexavalent en phase aqueuse sur les CAs préparés. Pour examiner la cinétique d'adsorption du Cr (VI), les données expérimentales ont été traitées par des modèles de pseudo premier-ordre (PS1), du pseudo second-ordre (PS2), d'Elovich et de diffusion intra-particulaire. Les figures III.11, III.12, III.13 et III.14 montrent les courbes de modélisation de la cinétique d'adsorption du Cr (VI).

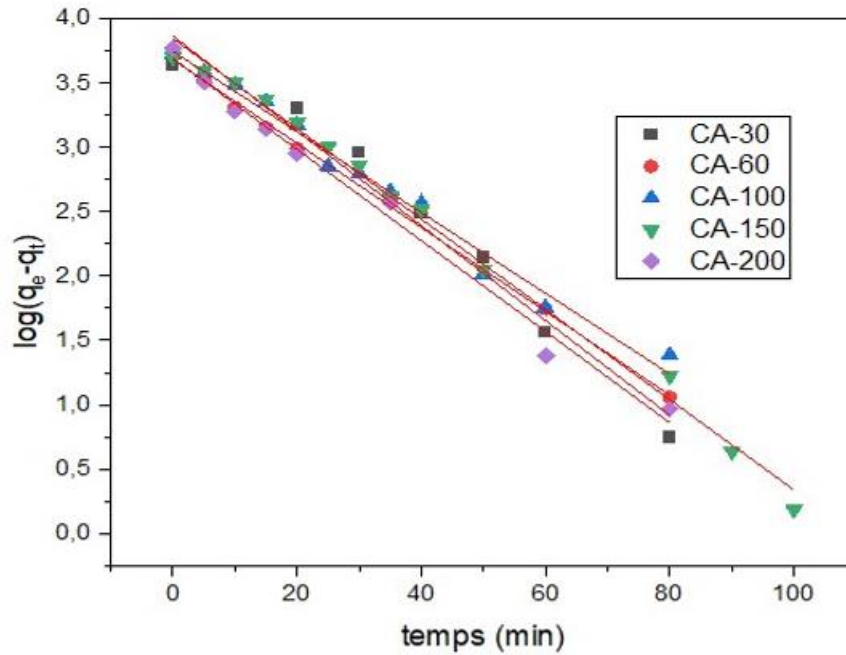
Pour le modèle PS2, nous remarquons une grande différence entre les valeurs de la quantité adsorbée ( $q_{e, \text{exp}}$ ) et celles de la quantité adsorbée ( $q_{e, \text{the}}$ ) ainsi que les valeurs de  $k_2$  confirment cette différence et par conséquent les résultats expérimentaux ne peuvent pas suivre le modèle PS2.

Les valeurs des coefficients de détermination montrent que la cinétique d'adsorption ne suit pas le modèle d'Elovich.

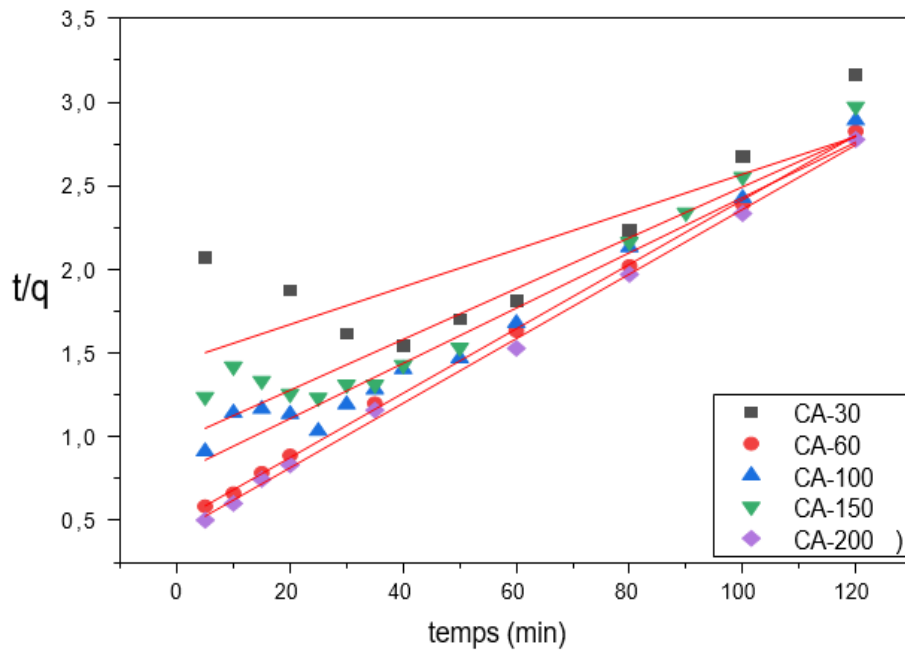
Pour le modèle PS1, les valeurs des facteurs de détermination sont très élevées ( $R^2 > 0,96$ ) par rapport à PS2 et le modèle d'Elovich pour les cinq charbons actifs. Par ailleurs, l'écart entre les quantités adsorbées calculées et celles expérimentales est très faible par rapport à PS2. Ces résultats nous ont permis de découvrir que la cinétique d'adsorption suit bien le modèle de pseudo-premier-ordre.

L'analyse de valeurs expérimentales de la cinétiques d'adsorption selon les études précédentes au contraire montré que le modèle de pseudo deuxième-ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption de Cr (VI) en solution aqueuse par le charbon actif de sciure d'Hévéa Brasilensis [187].

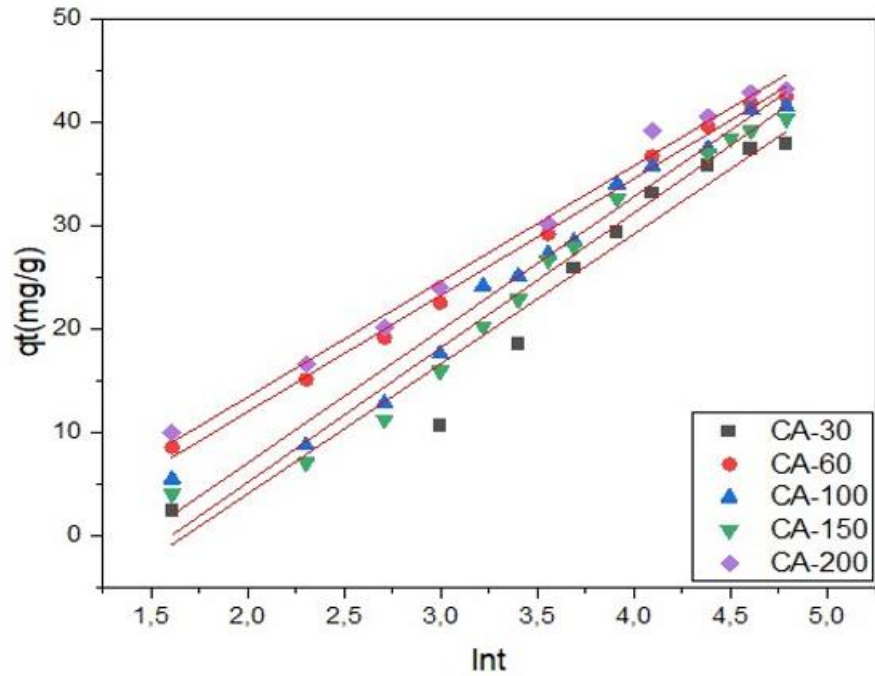
D'après le tableau III.4, les coefficients de détermination des graphes modélisant le processus de transfert de masse intra-particulaire ne sont pas proches à l'unité et ne sont pas passés par l'origine qui indiquent que le modèle de la diffusion intra-particulaire du Cr (VI) dans les pores des charbons actifs n'est pas impliquée dans le processus d'adsorption.



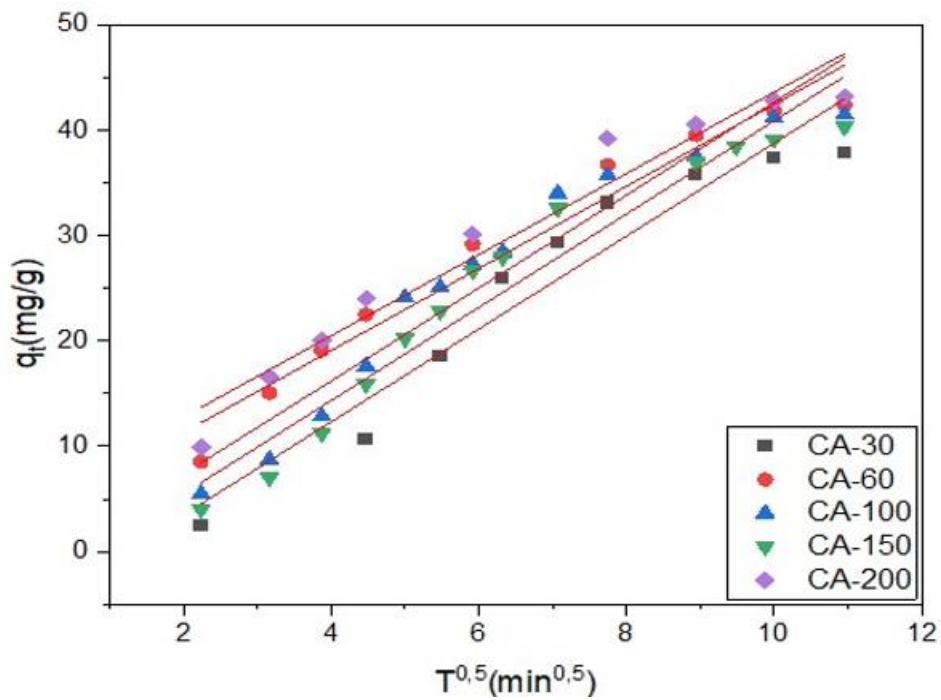
**Figure.III.11.** Modélisation de la cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre du Cr (VI) sur les cinq charbons actifs préparés.



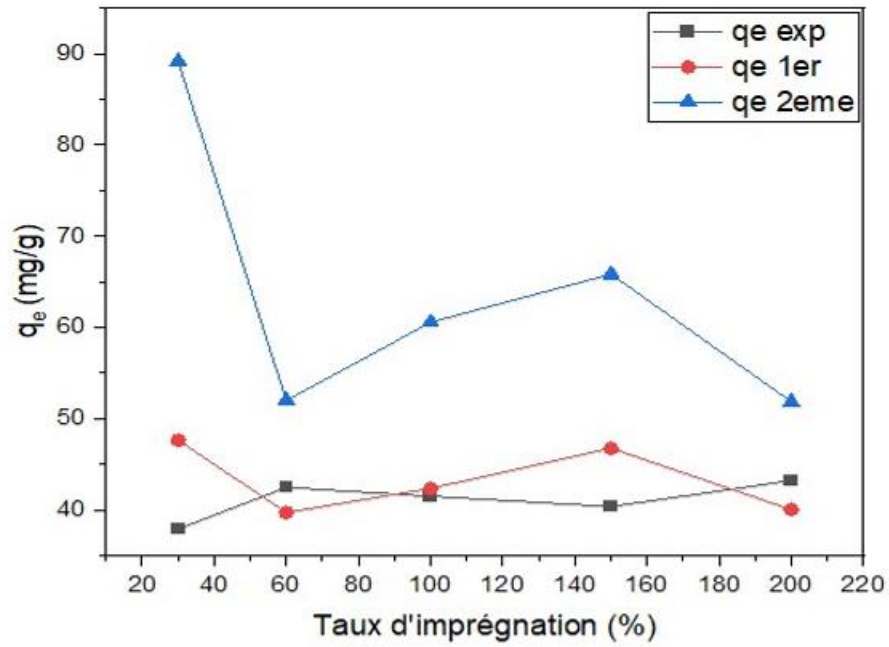
**Figure.III.12.** Modélisation de la cinétique d'adsorption de pseudo deuxième-ordre du Cr (VI) sur les cinq charbons actifs préparés.



**Figure. III.13.** Modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du Cr (VI) sur les cinq charbons actifs préparés.



**Figure.III.14.** Modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle de diffusion intra-particulaire du Cr (VI) sur les cinq charbons actifs préparés.



**Figure.III.15.** Constantes des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre et valeurs de  $q_e$  théoriques et expérimentales obtenues pour l'élimination du Cr (VI) par les CAs préparés.

**Tableau.III.4:** Comparaison des paramètres des modèles cinétiques pour les différents charbons actifs préparés.

<b>Paramètre</b>	<b>CA-30</b>	<b>CA-60</b>	<b>CA-100</b>	<b>CA150</b>	<b>CA-200</b>
<b>q<sub>e,exp</sub> (mg/g)</b>	37,91	42,466705	41,51	40,369605	43,216705
<b>Cinétique pseudo-premier-ordre</b>					
<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	47,63	39,72	42,36	46,77	40,05
<b>K<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,032	0,030	0,031	0,992	0,030
<b>R<sup>2</sup></b>	0,96	0,99	0,98	0,99	0,98
<b>Cinétique pseudo-second-ordre</b>					
<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	89,12	51,97	60,56	65,83	51,84
<b>K<sub>2</sub> (g.mg<sup>1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>	8,6*10 <sup>-5</sup>	0,00075	0,00034	0,000236	0,00086
<b>R<sup>2</sup></b>	0,57	0,99	0,96	0,92	0,49
<b>Diffusion intra-particulaire</b>					
<b>K<sub>p</sub></b>	4,41	3,89	4,41	4,42	3,85
<b>R<sup>2</sup></b>	0,91	0,95605	0,92	0,93	0,94
<b>Model d'Elovich</b>					
<b>α</b>	2,34	4,41	3,01	2,62	5,01
<b>β</b>	0,079	0,088	0,077	0,076	0,089
<b>R<sup>2</sup></b>	0,93	0,99	0,97	0,97	0,98

### **III.5.6 Influence de la modification (dopage) de surface des CAs par Ethylènediamine (EDA) sur l'adsorption du Cr (VI)**

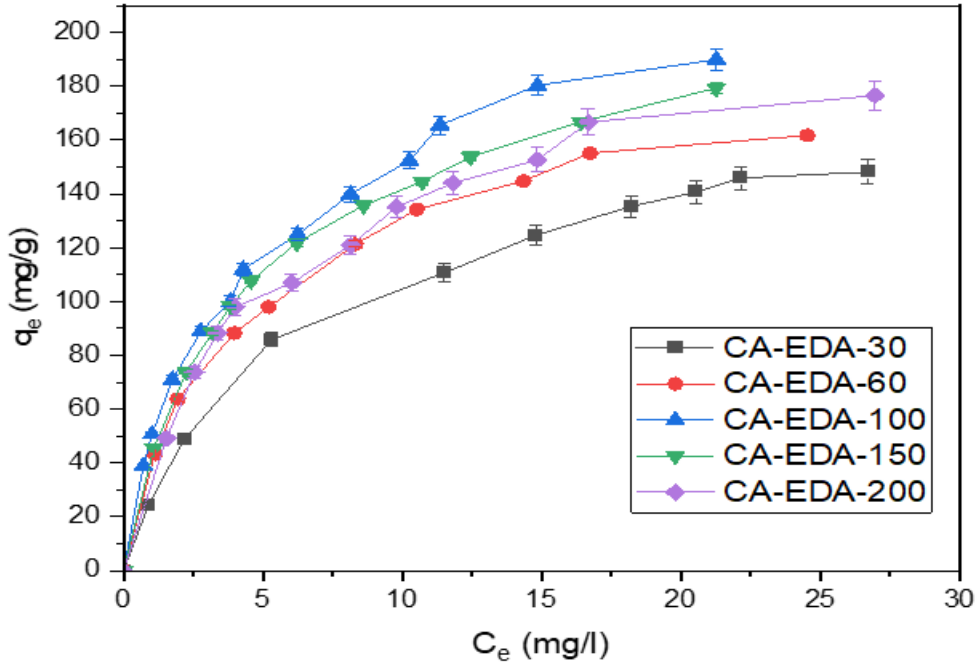
L'éthylènediamine (EDA) a été utilisée comme agent de modification de surface pour améliorer l'efficacité des CAs préparés pour l'élimination du Cr (VI). La figure. III. 16 représente les isothermes d'adsorption à l'équilibre de tous les CAs modifiés. Pour déterminer les paramètres d'adsorption et le modèle d'isotherme le plus approprié, les valeurs expérimentales d'adsorption ont été conformées à des modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir, comme illustré dans les graphiques de figure.III.17 et la figure.III.18.

Les résultats listés dans le Tableau III.5 affirment que l'adsorption du Cr (VI) sur tous les CAs modifiés (CA-EDAs) est bien décrite par l'isotherme de Langmuir, comme l'indiquent les valeurs élevées du coefficient de détermination ( $R^2$ ).

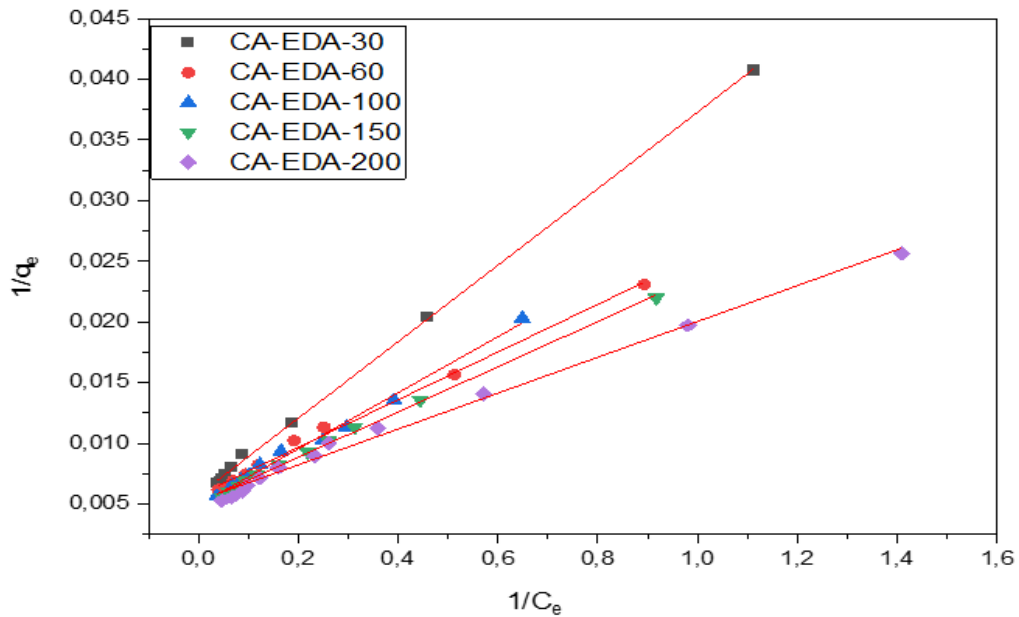
Une comparaison des capacités d'adsorption maximales des CAs non modifiés et des CAs modifiés (CA-EDAs) confirme une amélioration notable des performances des CAs après modification. Plus précisément, la capacité maximale d'adsorption augmente de 155,27 à 203,25 mg/g pour le CA-100 modifié par l'EDA (CA-EDA-100). Cette amélioration des performances des CAs peut être attribuée à l'introduction de nouveaux groupes fonctionnels sur la surface des CAs et à une augmentation des sites actifs, entraînant une capacité d'adsorption élevée du Cr hexavalent. Les résultats ont été en outre corroborés par l'indice d'iode et l'analyse du spectre IRTF de CA-EDA-100.

L'indice d'iode augmente de 1270 pour CA-100 à 1422 pour CA-EDA-100, ce qui signifie une augmentation des sites actifs.

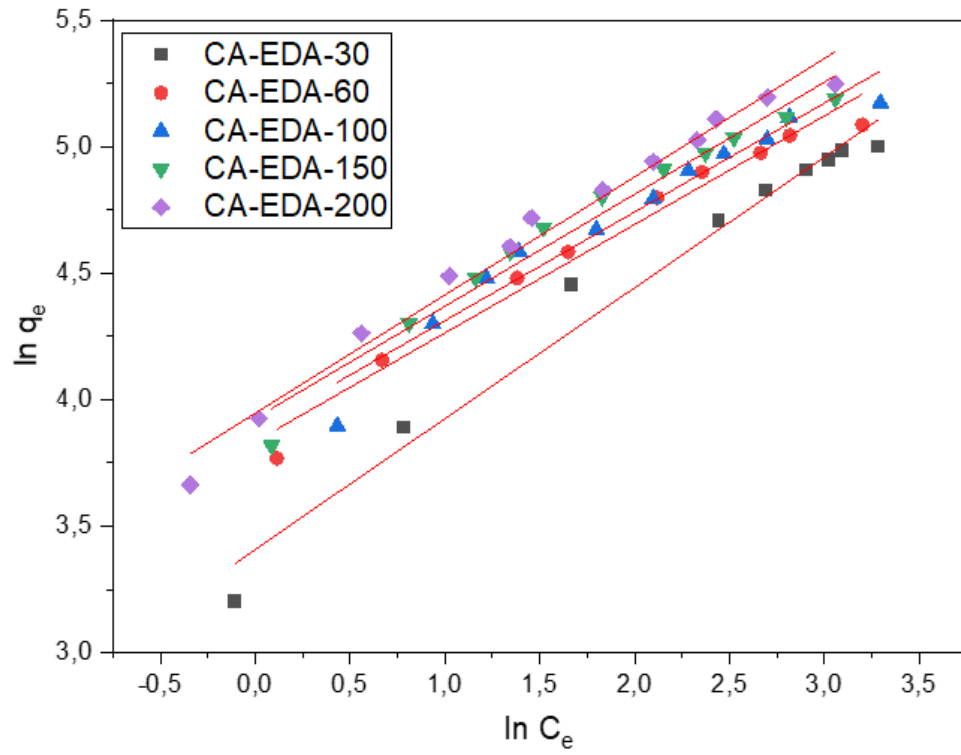
### III.5.7 Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les CA-EDAs



**Figure.III.16.** Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les ACs modifiés par EDA : dose de CA = 2 g/L, pH= 2, temps de contact = 2 h et température ambiante.



**Figure.III.17.** Ajustement linéaire du modèle d'isotherme de Langmuir d'adsorption du Cr (VI) sur les CAs modifiés par l'EDA.



**Figure.III.18.** Ajustement linéaire du modèle d'isotherme de Freundlich d'adsorption du Cr (VI) sur les CAs modifiés par l'EDA.

**Tableau.III.5:** Constantes d'isotherme d'adsorption du Cr(VI) sur les CAs modifiés par l'EDA (CA-EDAs) préparés.

Modèle	paramètres	Adsorbent				
		CA-EDA-30	CA-EDA-60	EDA-AC-100	EDA-AC-150	EDA-AC-200
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	173,91	174,52	203,25	195,69	189,75
	$K_L$ (L/mg)	0,18	0,29	0,21	0,27	0,35
	$R_L$	0,09	0,06	0,08	0,06	0,053
	$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,992
Freundlich	$n$	0,51	0,42	0,42	0,44	0,46
	$K_F$	30,20	46,27	48,56	50,74	51,77
	$R^2$	0,97	0,97	0,95	0,96	0,98

L'analyse par IRTF des CA-EDAs, tel qu'illustré dans la Figure III.19, a révélé l'apparition de nouveaux pics, entre  $1425$  et  $1375\text{ cm}^{-1}$ , due à la vibration d'élongation (stretching) du C(O)-N dans les groupes amides [61], montre la présence d'une réaction d'amidation entre la surface du CA et EDA. Cette amidation a conduit abouti à l'attachement covalent de l'EDA à CA, caractérisé par les vibrations de N-H, C-H et C-N [62]. Un autre pic est apparu à  $868\text{ cm}^{-1}$ , indiquant la présence d'un élongation (stretching) C-N. De plus, un pic proche de  $3\ 000\text{ cm}^{-1}$  est due à l'élongation de N-H, et le pic à  $1\ 579\text{ cm}^{-1}$  est peut-être lié à N-H (groupes amines ou amides). Ces pics fournissent une preuve concluante de la modification chimique du CA préparé avec de l'EDA. De plus, l'introduction de nouveaux groupes aminés sur la surface du CA améliore l'attraction

électrostatique et la formation de complexes chélatés avec les ions Cr(VI). Ces résultats concordent avec ceux obtenus par Lozano et col ; Ismail et col [61, 63].

Le fait que les bandes à 2 860 et 2 923  $\text{cm}^{-1}$  soient considérablement renforcées sur les spectres des CA-EDAs sert de preuve de l'introduction de groupes méthylène (liaisons C-H de l'éthylènediamine) à la surface des charbons actifs.

Le pic d'élongation de C=O qui apparaissait initialement à 1697  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) sur les spectres des CAs disparaît complètement ou se déplace vers un nombre d'onde plus bas dans les spectres des CA-EDAs, ou coïncide avec la bande C=C à 1620  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans les spectres CA-EDAs, des pics distincts apparaissant à 1381  $\text{cm}^{-1}$  (CA-EDA100) et 1393  $\text{cm}^{-1}$  (CA-EDA150 et CA-EDA200) peuvent être attribués aux vibrations d'élongation antisymétriques C-N couplées aux modes  $\text{NH}_2$  et NH hors plan [188, 189].

Les pics d'absorption à 1092  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être dus aux vibrations d'élongation « stretching » du C-O dans les phénols, les acides carboxyliques, les alcools et les esters (chapitre II) se déplace vers les nombres d'onde les plus bas dans les spectres des CA-EDAs. Cette déplacement fournit une preuve de la modification de surface des CAs préparés par l'EDA.

La disparition de la bande large à 3426  $\text{cm}^{-1}$  (chapitre II) dans tous les spectres de CAs après fonctionnalisation (CA-EDAs) et qui pourrait être attribuée à la réaction de l'EDA avec les surfaces des CAs constitue le résultat le plus frappant.

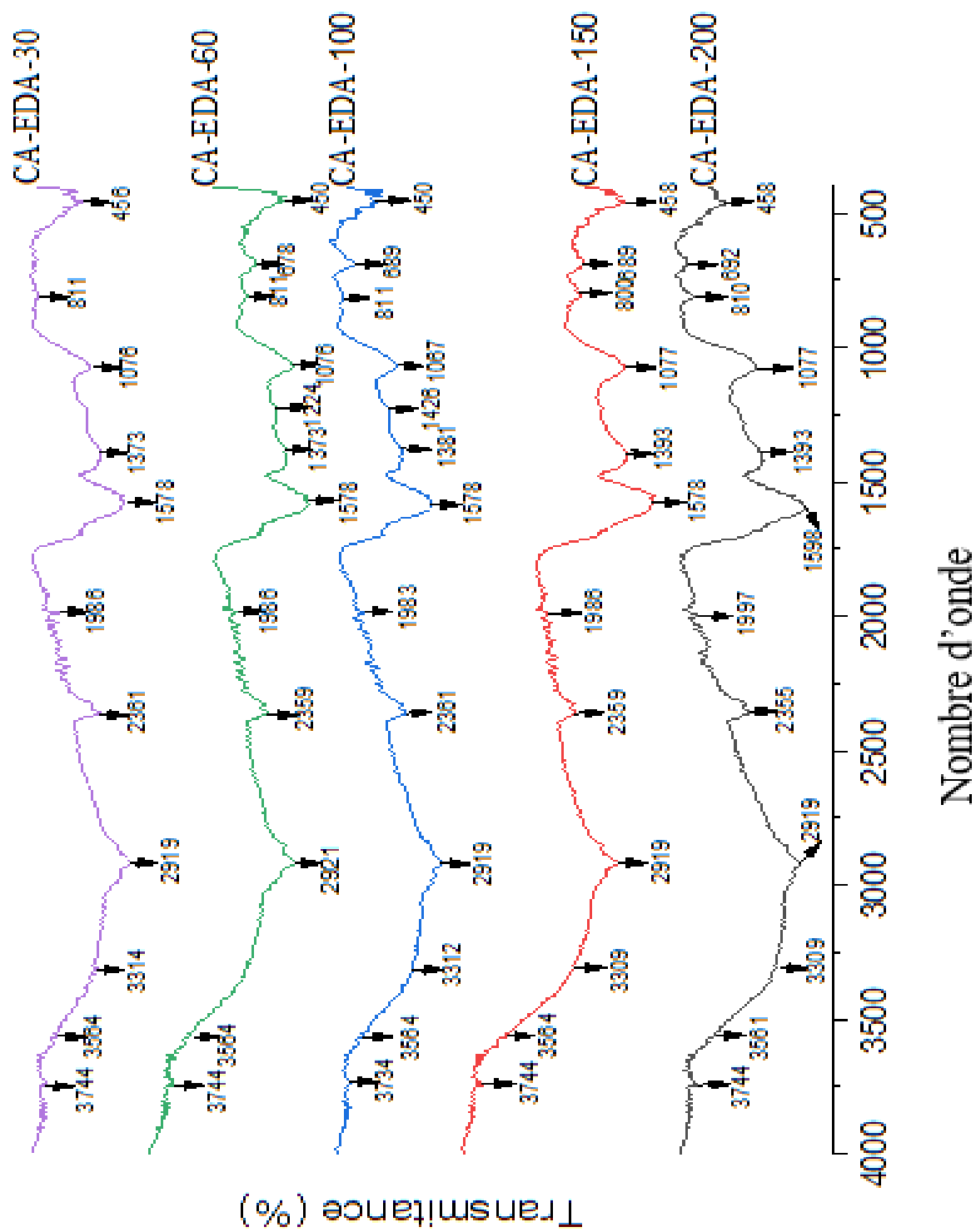


Figure.III.19. Spectres IRTF des CA-EDAs.

---

## **CHAPITRE IV**

### **Application des CAs préparés sur l'élimination de l'AB-40**

---

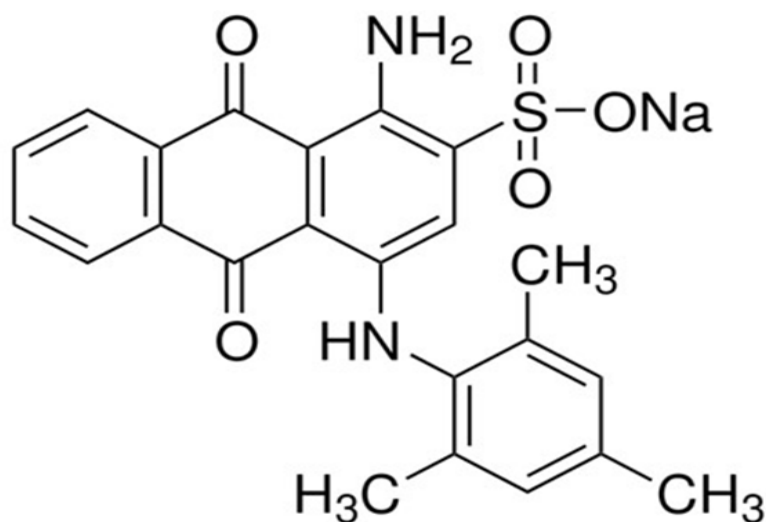
## IV. Application des CAs préparés sur l'élimination de l'AB-40.

### IV.1 Propriétés physico-chimiques de l'acide bleu-40

Le colorant acide bleu 40 (AB-40, CID 23672996) est classé comme colorant anionique en raison de la présence d'un groupe sulfonate ( $\text{SO}_3^-$ ). Il prend une forme cristalline lorsqu'il est combiné avec des ions sodium. La convention de dénomination de ce colorant particulier est le sodium ; 4-(4-acétamidoanilino)-1-amino-9,10-dioxoanthracène-2-sulfonate ( $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{NaO}_6\text{S}$ ).

L'utilisation du colorant acide bleu 40 entraîne des lésions oculaires importantes. Elle provoque une irritation oculaire intense. De plus, il peut provoquer une irritation du système respiratoire.

La structure chimique d'AB-40 est représentée dans la figure.IV.1, les propriétés principales sont rapportées dans le tableau.IV.1.



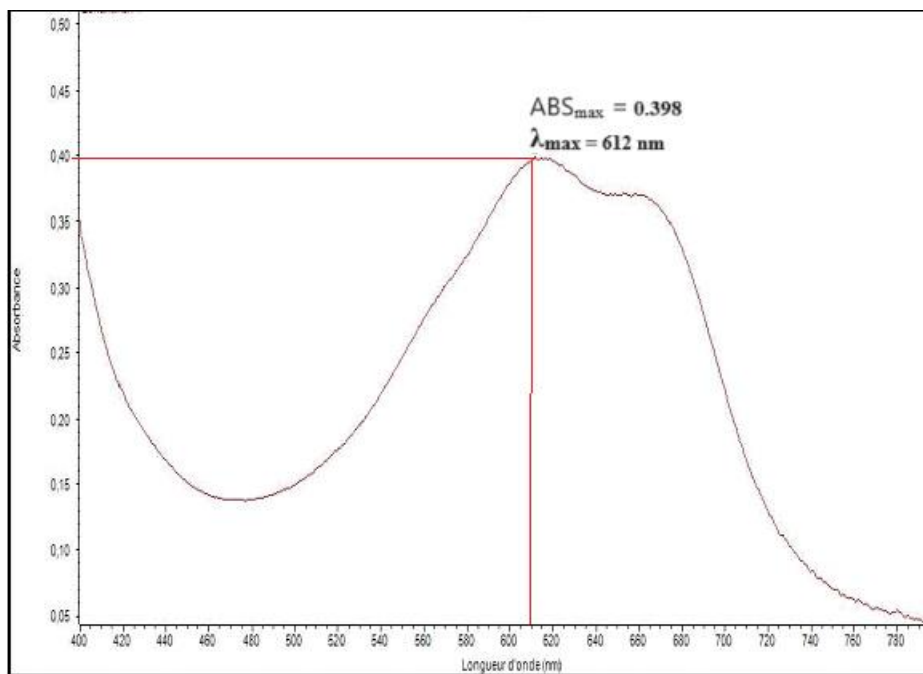
**Figure.IV.1** Structure chimique développée du colorant acide bleu-40

**Tableau IV.1:** Caractéristiques et propriétés principales du colorant Acide Bleu-40.

Index de Couleur : C.I.	Acide Bleu 40
Poids moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	473.4 g/mol
Nom chimique	sodium;4-(4-acetamidoanilino)-1-amino-9,10-dioxoanthracene-2-sulfonate
Formule chimique	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>6</sub> S
Nombre de CAS	23672996
Solubilité dans l'eau à 80 °C (g.L <sup>-1</sup> )	30 (g/L)
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	612

#### IV.2 Courbe d'étalonnage du colorant acide bleu-40

Un spectrophotomètre UV-V de Thermo Scientific a servi à réaliser une analyse spectrale d'une solution colorante à la concentration de 100 mg/L. Cette procédure a permis de capter le spectre d'absorption UV-visible du colorant acide bleu 40 (AB-40). Le spectre montre clairement la longueur d'onde où l'absorption du colorant acide bleu 40 est maximale, identifiée à  $\lambda_{\text{max}}=612\text{nm}$ .



**Figure.IV.2.** Spectre d’adsorption UV-visible d’AB-40

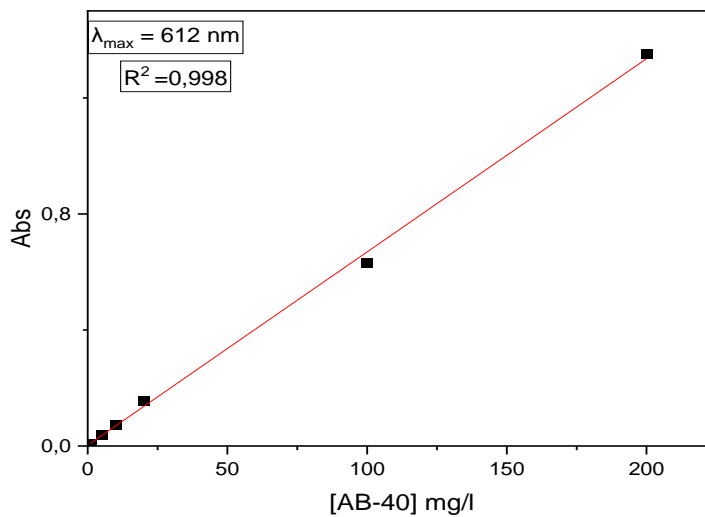
Pour la détermination du domaine de concentration dans lequel la loi de Beer-Lambert est respectée, nous avons tracé la courbe d’étalonnage du colorant AB-40 en utilisant les résultats ci-dessous. Pour cet étalonnage, nous avons préparé des solutions à diverses concentrations par dilution de la solution fille de 100 mg/L. Les résultats de cette gamme d’étalonnage sont présentés dans le tableau IV.2. En utilisant ces résultats, nous avons tracé la courbe d’étalonnage. En calculant les concentrations inconnues des solutions de colorant examiné à partir de son absorbance, nous pouvons tracer le graphe  $ABS = f(C)$ .

**Tableau IV.2 :** Courbe d’étalonnage d’acide bleu 40

<b>C (mg/l)</b>	1	5	10	20	100	200
<b>Abs</b>	0,007	0,038	0,071	0,156	0,631	1,352

Une relation linéaire avec un coefficient de détermination élevé entre l'absorbance et la concentration est confirmée par les données expérimentales présentées dans la figure IV.3. Nous pouvons en déduire que le coefficient d'extinction molaire reste constant dans l'ensemble des concentrations examinées en raison de la valeur élevée du coefficient de détermination observé sur la courbe d'étalonnage. Par conséquent, la concentration en acide bleu-40 peut être déterminée avec une grande précision. L'équation linéaire de l'étalonnage est utilisée pour calculer les concentrations du colorant AB-40 selon cette relation:

$$C_{AB-40} \text{ (mg/L)} = [(ABS - 0,0028) / 0,0067] \quad (IV.1)$$



**Figure.IV.3.** Courbe d'étalonnage d'Acide Bleu 40.

### IV.3 Etude de l'adsorption d'AB-40 sur les CAs préparés

Un système en batch a été utilisé pour étudier le processus de l'adsorption dans des erlenmeyers agités à 300 t/min. Les concentrations du colorant AB-40 dans ce travail ont été suivies par un spectrophotomètre UV-vis Thermo scientific PC à  $\lambda_{\max} = 612 \text{ nm}$  après la séparation des deux phases liquide et solide par filtration sur des filtres à seringue. L'équation suivante permet de calculer la quantité adsorbée en mg par g :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{IV.2})$$

$C_0$  (mg/g) : la concentration initiale d'AB-40 ;

$C_e$  (mg/L) : la concentration à l'équilibre d'AB-40 ;

$m$  (g) : la masse du charbon actif en g ;

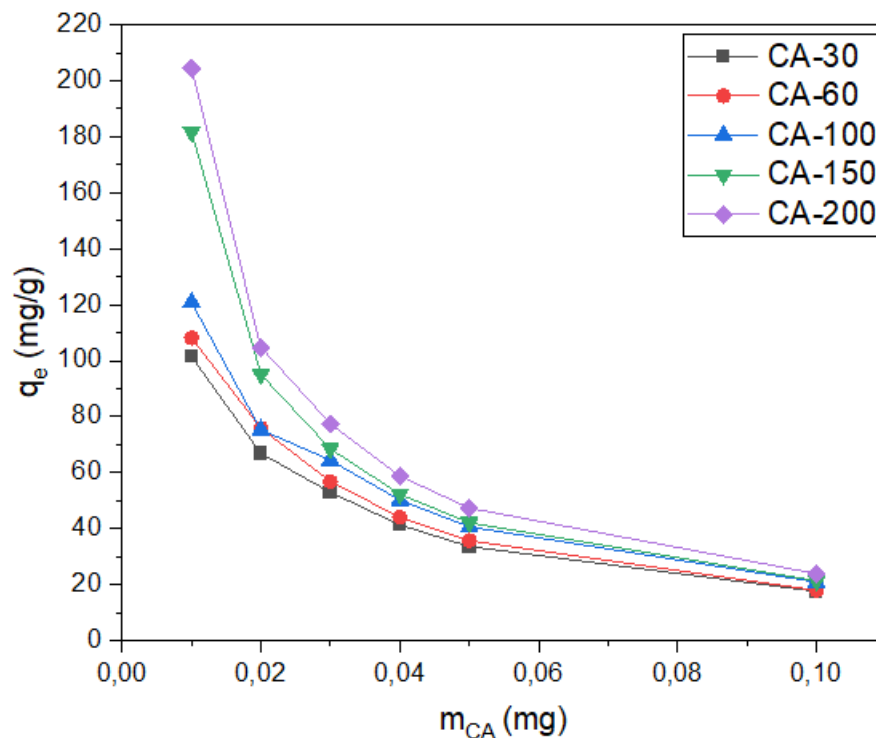
$V$ (L) : le volume de solution utilisé

#### **IV.4 Optimisation des conditions de l'adsorption de colorant AB-40 sur les différents charbons actifs**

Dans cette partie nous allons déterminer les conditions optimales pour une bonne adsorption du colorant AB-40 sur différents charbons actifs synthétisés et ceux modifiés par EDA. Pour cela, nous avons examiné l'impact de certains paramètres sur l'adsorption du polluant AB-40, tel que le pH du milieu, le temps de contact, la température, la dose de l'adsorbant et aussi la concentration initiale du colorant. Les résultats de cette optimisation seront appliqués dans le reste de travail.

##### **IV.4.1 Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption d'AB-40**

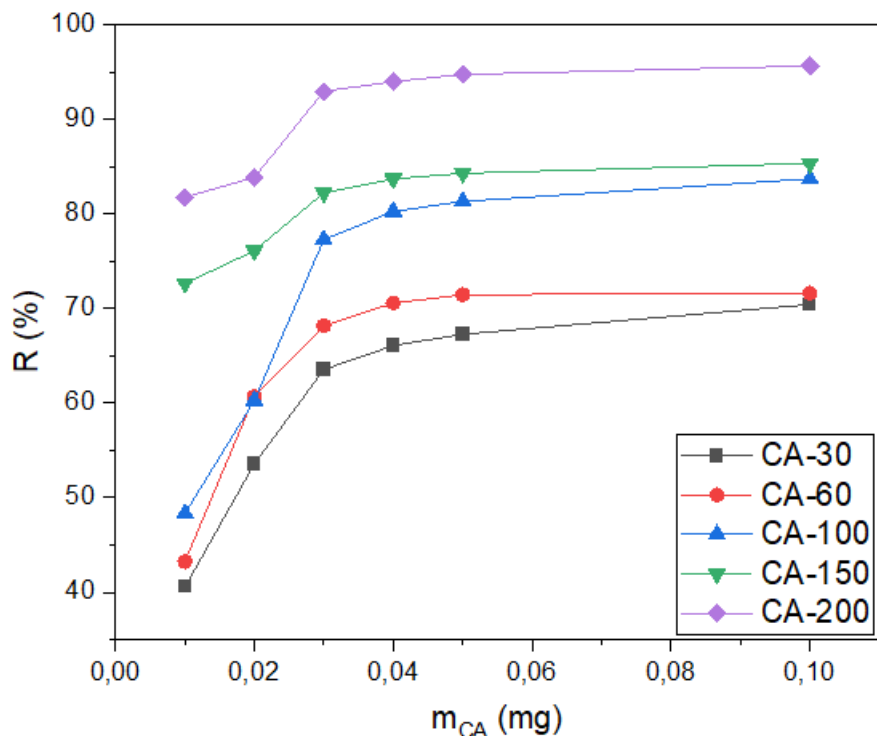
L'efficacité de l'adsorption dans l'élimination des polluants dépend généralement du nombre des sites actifs libres sur la surface spécifique de CA. Afin d'étudier l'impact du dosage du CA sur la capacité d'adsorption, des flacons erlenmeyers ont été remplis de 25 mL d'une solution de 100 mg/L d'AB-40, puis ont été mélangés et agités avec diverses quantités des charbons actifs, allant de 0,01 à 0,1g. La représentation graphique illustrée à la Figure IV.4 montre la variation du taux d'élimination d'AB-40 en fonction des doses des charbons actifs (CAs).



**Figure.IV.4.** Effet de la dose de l'adsorbant sur la quantité d'adsorption d'AB-40.

La figure ci-dessous (IV.5) montre que l'augmentation des doses de CAs augmente le pourcentage d'adsorption d'AB-40. Effectivement, lorsque la dose de l'adsorbant augmente de 0,01/25mL à 0,1 g/25mL, le pourcentage d'adsorption augmente de 40,56 à 70,41 %, 43,25 à 71.61 %, 48,32 à 83,70 %, 72,65 à 83,34 % et 81,76 à 95,64 % pour CA-30, CA-60, CA-100, CA-150 et CA-200, respectivement. L'augmentation des pourcentages de l'élimination d'AB-40 avec l'augmentation des doses de CAs peut être due à l'augmentation de la surface de contact de système (CA-AB-40) et ainsi la disponibilité de plus des sites actifs à la surface de CA [63, 190].

Il est à noter qu'au-delà de 0,03g/25mL, l'efficacité d'élimination d'AB-40 n'a pas changé significativement. Cela peut être dû à la diminution de gradient de la concentration au chevauchement des sites actifs après l'agglomération des particules à des doses plus élevées. Par conséquent, la surface effective le pourcentage d'élimination n'a pas augmenté significativement. Ce comportement ressemble à ce que nous avons observé dans la littérature concernant l'adsorption d'AB-40 sur d'autre adsorbant [191]. Par conséquent, la dose utile des CAs est de 0,03g/25 mL et a été utilisée pour la suite de l'étude.



**Figure.IV.5.** Effet de la dose de CAs sur le pourcentage d'adsorption d'AB-40 :

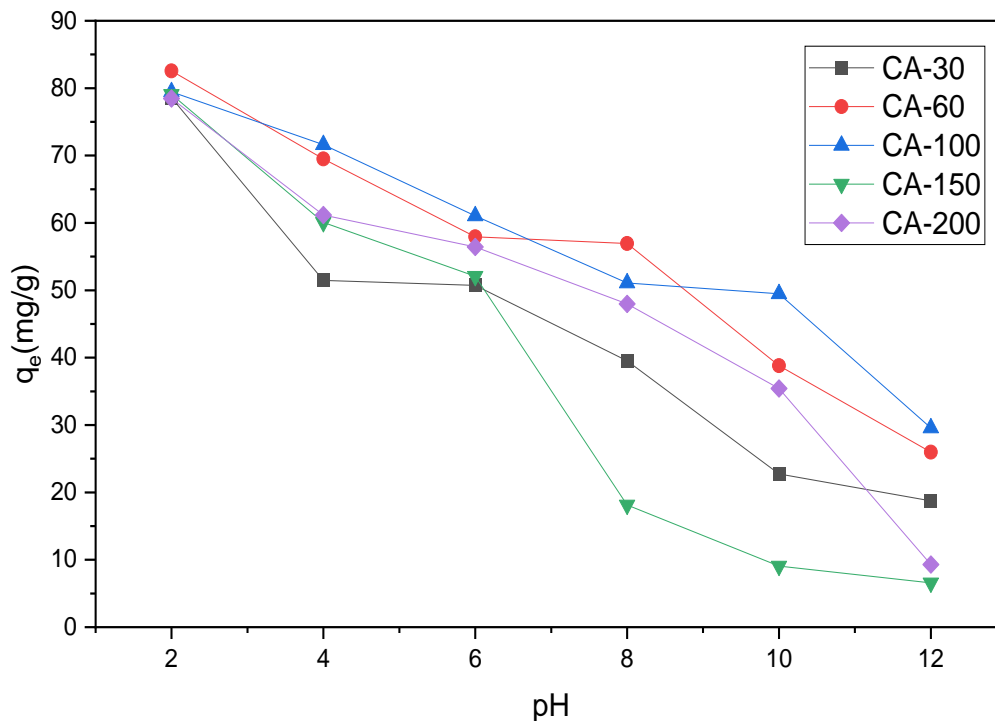
V=25 mL, C=100 mg/L, temps de contact 2h, T = 25°C.

#### IV.4.2 Effet de pH sur l'adsorption d'AB-40

Le phénomène de l'adsorption est grandement influencé par le pH de la solution. Il peut avoir un impact sur les structures moléculaires des adsorbats même sur les charges superficielles de l'adsorbant. Ceci implique que l'examen de l'influence de ce facteur sur la quantité d'adsorption est crucial. Pour cela, nous avons examiné l'influence du pH sur la quantité de l'élimination du colorant AB-40 pour une plage du pH varie de 2 à 12. Notant que les paramètres optimisés précédemment seront maintenus constants tels que la dose (0,03g/25 mL), la concentration initiale (100 mg/L) et la température (25°C). L'ajustement du pH se réalise par l'ajout d'une solution 0,1 M de HCl ou de 0,1 M NaOH selon le cas; le pH de milieu a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre

(HANNA Instruments). La solution est agitée pendant 2h. Ensuite, elle est filtrée et analysée par un spectrophotomètre UV-Visible. La figure.IV.6 montre les variations de la quantité d'élimination du colorant selon différentes valeurs de pH initiales.

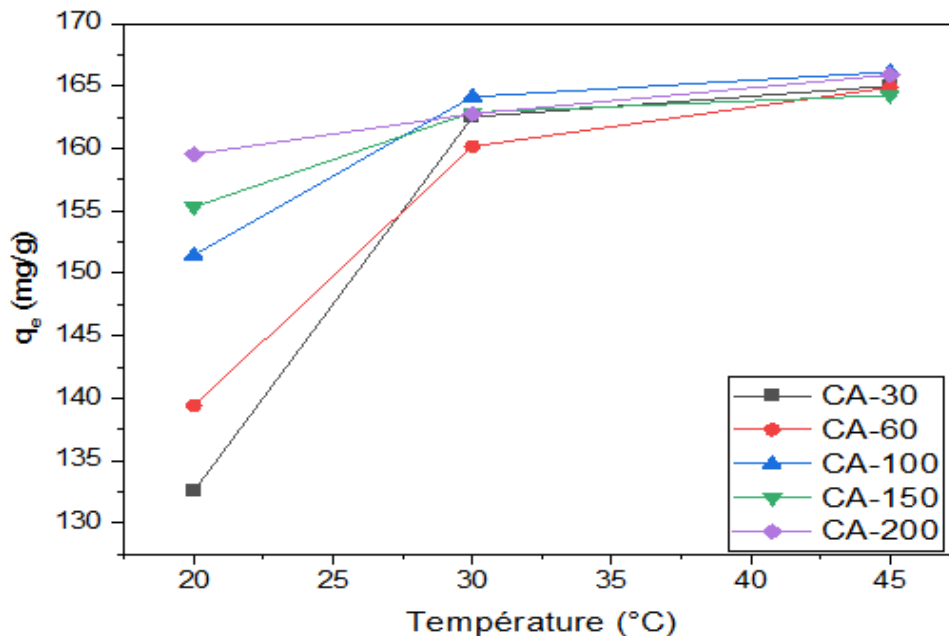
Selon les résultats, la quantité adsorbée est appréciable dans les milieux acides (entre 2 et 6). Les quantités maximales correspondent les valeurs du pH les plus acides avec une quantité maximale d'adsorption observée à un pH fortement acide (d'environ 2), après une réduction progressive de la quantité adsorbée avec l'accroissement du pH de milieu jusqu'à une valeur légèrement acide (environ 6), où la quantité réduit de 79,45 à 50,72 mg/g entre ces deux valeurs, puis une chute considérable de la quantité s'est manifestée une fois le pH dépasse 8. Pour interpréter ces résultats, les pH de points de charge nulle, également appelés  $pH_{PZC}$ , de différents CAs préparés ont été déterminés. Pour des solutions ayant un pH inférieur à cette valeur, la charge nette de la surface est positive, tandis qu'elle devient négative pour les solutions avec un pH supérieur au  $pH_{PZC}$ . Les  $pH_{PZC}$  des CAs se situent entre 5,24 et 5,62 comme indiqué dans le chapitre II. De plus, la dissolution du colorant dans l'eau entraîne la libération d'ions sulfonâtes chargés négativement. Par conséquent, il existe une attraction électrostatique entre le polluant et la surface chargée positivement du CA quand le pH est inférieur au  $pH_{PZC}$ , ce qui explique notre observation. Ces résultats concordent avec l'étude de Akar, T et col [191]. Par ailleurs, l'adsorption n'est pas seulement due à des attractions électrostatiques mais aussi à des attractions dispersives (forces de Van der Waals). D'après Newcombe, G et col, le charbon actif peut également interagir avec les molécules de colorant par l'intermédiaire de la liaison hydrogène et des mécanismes hydrophobes - hydrophobes [192, 193]. Donc une valeur optimale du pH 2 a été maintenue constante dans le reste de notre étude.



**Figure.IV.6.** Effet de pH sur le pourcentage d'adsorption d'AB-40 : V=25 mL, C = 100 mg/L, temps de contact 2h, T = 25°C.

#### IV.4.3 Effet de la température sur l'adsorption d'AB-40

Un autre élément crucial à tenir compte dans les études de l'adsorption est l'effet de la température, car le processus repose sur le transfert de chaleur se produit lorsqu'il y a un transfert d'énergie thermique entre les deux phases (solide-liquide), qui peut soit libérer soit absorber de la chaleur. Pour apprendre l'impact thermodynamique sur la capacité d'adsorption de l'AB-40, nous avons mené nos expériences dans un environnement contrôlé à l'aide d'un bain à température régulée. Les températures utilisées sont de 20°C, 30°C et 45°C, conformément aux conditions optimales préalablement établies (durée de 2 heures, dose de chaque CA de 0,03 g/25 mL et pH de 2). La vitesse d'agitation utilisée au cours des expériences a été fixée à 300 tour/min.



**Figure.IV.7.** Evolution de la quantité d'adsorption d'AB-40 en fonction de la température :

V=25 mL, C = 100 mg/L, temps de contact 2h, Vitesse = 300tour/min

Les résultats (Figure.IV.7) ont démontré que la quantité d'adsorption augmente en même temps que l'élévation de la température, ce qui montre que cette adsorption est de type endothermique, avec des valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  supérieures à 20 kJ/mol, suggérant une adsorption de nature chimique ou chimisorption [179].

Le  $\Delta G^\circ$  est négatif montre la spontanéité de l'adsorption d'AB-40 sur les CAs synthétisés. Ces valeurs de  $\Delta G^\circ$  se situent dans la gamme de l'adsorption multicouche, où elles sont généralement supérieures à -20 kJ/mol [194]. Les valeurs de  $\Delta S^\circ$  sont positives et faibles pourraient indiquer une augmentation du désordre au cours de l'adsorption d'AB-40, potentiellement due au déplacement de l'eau adsorbée.

La constante de Langmuir et la quantité d'adsorption du colorant d'AB-40 augmentent avec l'augmentation de la température pour les différents charbons actifs (Tableau IV.3). L'analyse thermodynamique indique que le système est spontané, processus endothermique et de nature chimique.

**Tableau IV.3:** Paramètres thermodynamiques des charbons actifs préparés.

Adsorbant	Paramètres					
	Température (°C)	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
<b>CA-30</b>	20	132,56	3,23	-2,86	97,66	0,34613
	30	162,53	32,80	-8,79		
	45	165,02	83,76	-11,70		
<b>CA-60</b>	20	139,40	4,26	-3,53	88,84	0,31639
	30	160,17	20,55	-7,61		
	45	164,90	77,80	-11,51		
<b>CA-100</b>	20	151,46	8,30	-5,15	105,90	0,38040
	30	164,15	54,44	-10,06		
	45	166,14	265,03	-14,75		
<b>CA-150</b>	20	155,32	11,41	-5,93	48,45	0,18713
	30	162,91	36,14	-9,03		
	45	164,27	57,32	-10,70		
<b>CA-200</b>	20	159,55	18,68	-7,13	71,11	0,26604
	30	162,78	34,95	-8,95		
	45	165,89	179,27	-13,71		

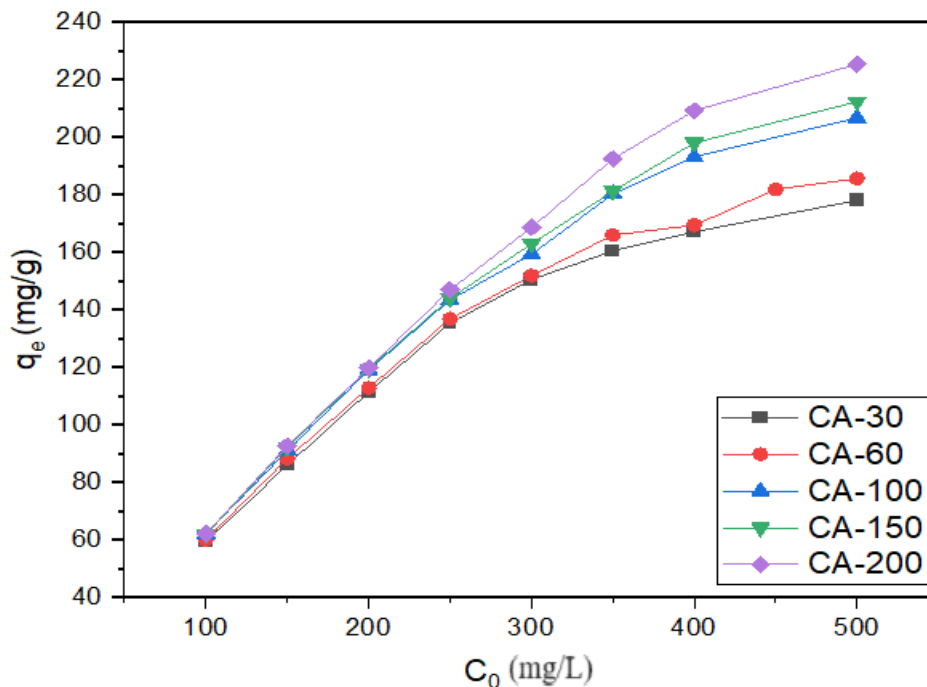
#### IV.4.4 Effet de la concentration initiale d'AB-40

Cette expérience vise à expliquer l'impact de la concentration initiale d'AB-40 sur l'adsorption, identifier la concentration optimale d'AB-40 pour maximiser l'efficacité du processus et comparer

les performances des différents charbons actifs synthétisés. En effet, la force motrice principale pour le transfert de la masse entre les phases solides et aqueuses réside dans la différence de concentration entre les deux phases [195].

Afin d'examiner cet effet, une gamme d'essais a été exécutée avec diverses concentrations initiales d'AB-40, variant de 50 à 600 mg/L. Les autres paramètres du processus, comme le temps de contact, la dose de charbon actif, le pH du milieu et la température ont été maintenus constants à leurs valeurs optimales prédéterminées.

En suivant les étapes décrites précédemment, l'adsorption de contaminant a été mesurée pour chaque concentration d'AB-40. Les résultats obtenus permettront de déterminer le rapport entre la concentration initiale et la capacité de l'adsorption des différents charbons actifs synthétisés (Figure.IV.8).



**Figure.IV.8.** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de colorant AB-40 :

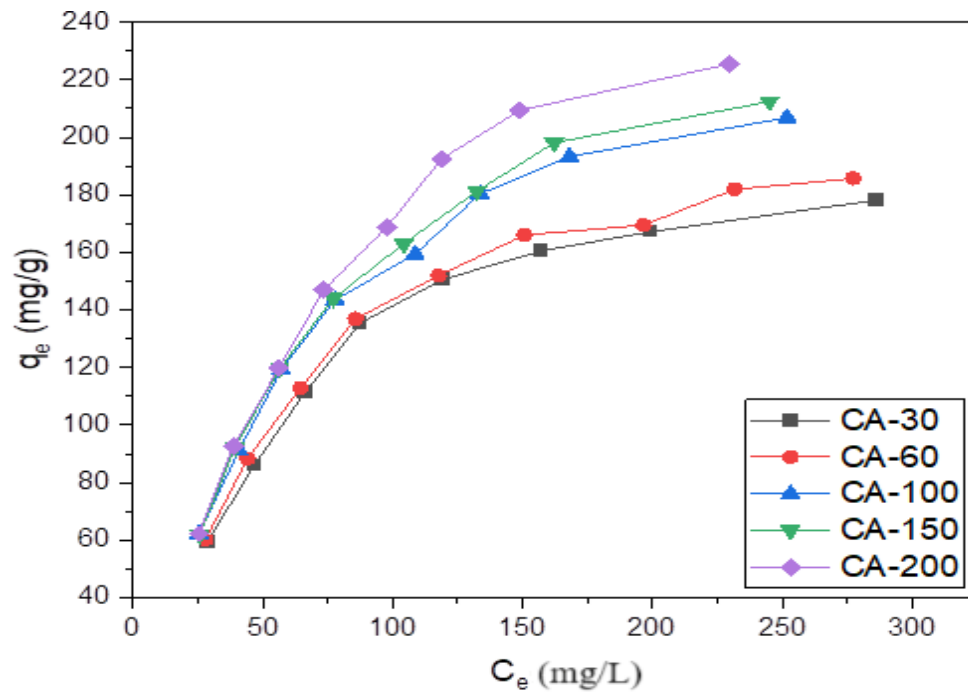
$V = 25$  mL,  $m = 0,03$  g, temps de contact 2h, Vitesse = 300 t/min et  $t = 25^\circ\text{C}$ .

La quantité d'adsorption d'AB-40 varie avec la variation de la concentration initiale d'AB-40, comme la montre la figure ci-dessus (figure.IV.8). Nous constatons une augmentation des quantités

d'adsorption du colorant à l'équilibre pour des concentrations initiales faibles en AB-40 et un ralentissement pour les concentrations élevées, décrivant ainsi la limite de l'adsorption, ce ralentissement de la quantité d'adsorption d'AB-40 est attribuée au manque des sites actifs.

#### IV.4.4.1 Les isothermes d'adsorption d'AB-40 sur les CAs préparés

L'analyse des isothermes d'adsorption est une étape cruciale dans l'étude de processus d'adsorption de l'AB-40 sur CAs synthétisés. Elles fournissent des informations essentielles sur la capacité d'adsorption maximale et les caractéristiques du phénomène d'adsorption. L'isotherme d'adsorption s'obtient en traçant la quantité ( $q_e$ ) de soluté adsorbé par gramme de charbon actif en fonction de la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) de la solution contenant l'AB-40. La forme de la courbe permet de déterminer le type d'interaction entre l'AB-40 et le charbon actif, ainsi que la capacité d'adsorption maximale du matériau. Différents modèles d'isothermes d'adsorption existent, chacun décrivant un type d'interaction spécifique, mais dans ce travail nous avons choisi seulement deux modèles les plus couramment utilisés, Langmuir et Freundlich.

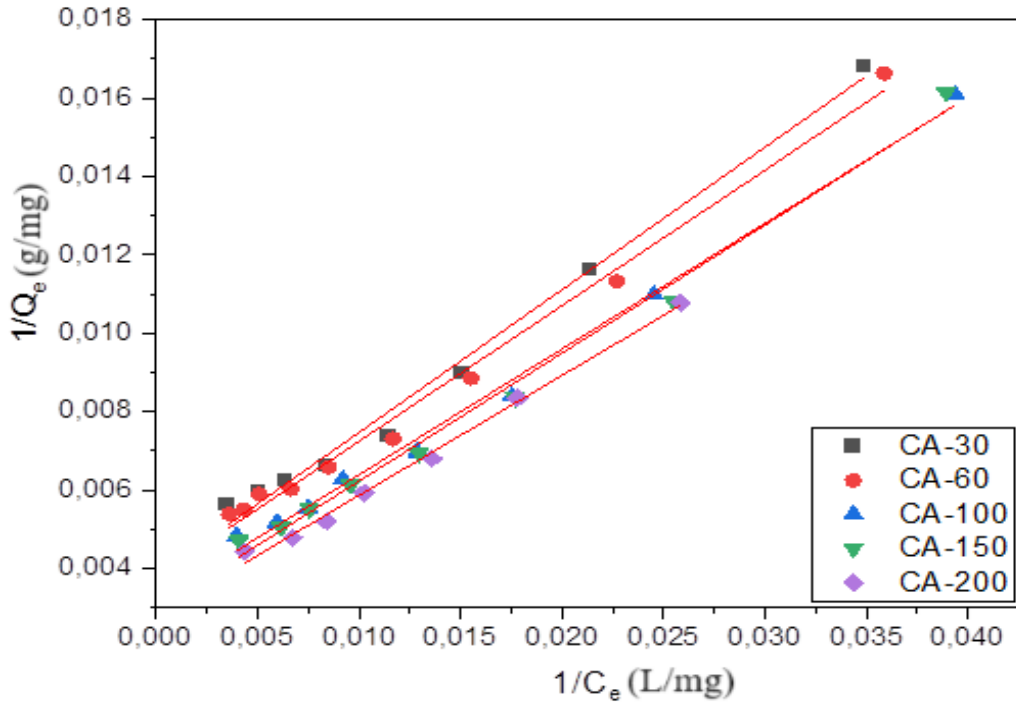


**Figure.IV.9.** Isotherme d'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs préparés :  $V=25$  mL,  $m=0,03$  g, temps de contact 2h, Vitesse = 300 t/min et  $t = 25^\circ\text{C}$ .

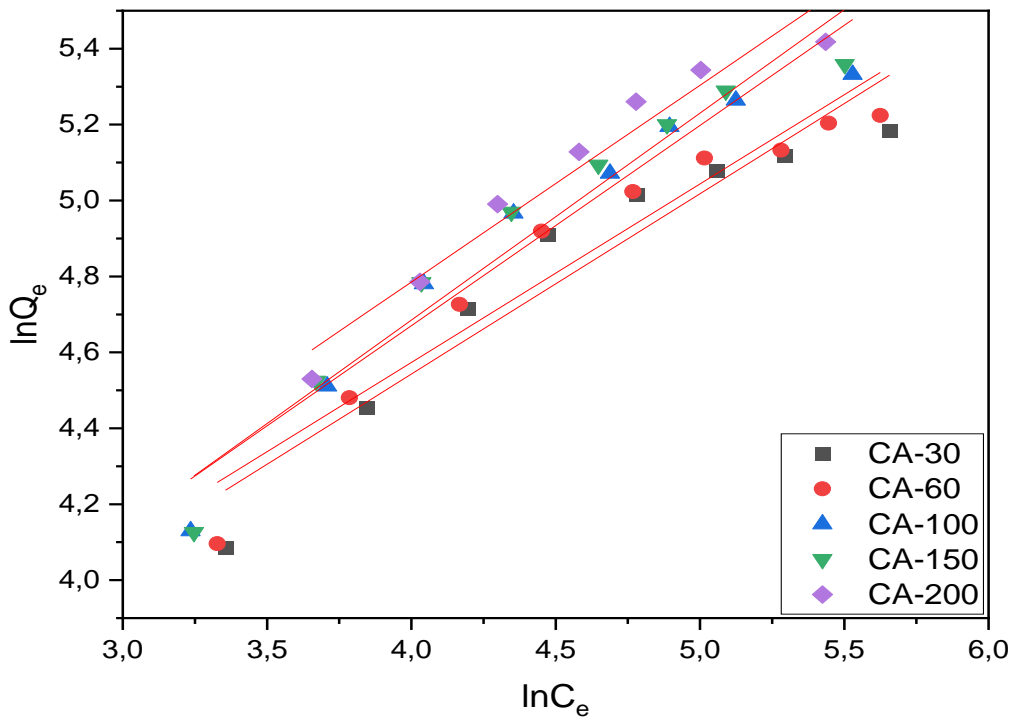
En comparant les isothermes d'adsorption obtenues pour différents charbons actifs, il est possible de sélectionner le CA le plus performant pour éliminer l'AB-40 en solution aqueuse. Les résultats (Figure.IV.9) obtenus montrent que la quantité d'adsorption d'AB-40 augmente avec la concentration résiduelle d'AB-40 à l'équilibre. Cela confirme les caractéristiques de l'adsorption favorables d'AB-40 sur tous les charbons actifs préparés. Des variations de quantité d'équilibre sont observées entre les différents échantillons de charbons actifs. Selon la classification établie par Giles et col [119], les courbes d'isothermes décrivant l'adsorption d'AB-40 sur les CAs synthétisés correspondent à un modèle de type L (saturation). Ce modèle de type L (Langmuir) est couramment lié à une adsorption avantageuse et à une liaison forte entre le colorant AB-40 et les sites actifs de CA, caractérisée par l'homogénéité de monocouche d'adsorption sur les sites actifs.

#### **IV.4.4.2 Modélisation des isothermes de l'adsorption d'AB-40 sur CAs**

La transformation des isothermes en données linéaires révèle des informations fondamentales sur l'adsorption, la nature de la surface et les dynamiques d'interaction entre les phases solides et liquide. Pour interpréter ces données, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et Freundlich afin de caractériser l'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs synthétisés. Les paramètres calculés de ces modèles fournissent des informations sur les mécanismes d'adsorption, la texture de la surface et les échanges entre les phases. Le tableau IV.4 présente les variables obtenues via les modèles de Langmuir et Freundlich pour chaque cas de l'adsorption, montrant que le modèle de Langmuir correspond mieux aux résultats expérimentaux avec un coefficient de détermination  $R^2$  supérieur à celui de Freundlich pour tous les échantillons de charbon actif, indiquant une concordance plus précise avec les données expérimentales. Les valeurs de  $R_L$ , qui se situent dans l'intervalle 0 à 1, signalent une adsorption d'AB-40 favorable sur tous les charbons actifs testés. L'accroissement de la quantité d'adsorption maximale de 261,09 à 357,14 mg/g en fonction du taux d'imprégnation, valide l'augmentation de l'aire spécifique des charbons actifs.



**Figure.IV.10.** Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption d'AB-40 sur CAs à 25°C



**Figure.IV.11.** Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption d'AB-40 sur CAs à 25°C.

Selon les références examinées, la constante  $n$  du Freundlich, qui indique l'hétérogénéité de la surface spécifique, se situe entre 0 et 1, indiquant une surface de l'adsorbant plus hétérogène [39]. Un facteur  $n$  de Freundlich supérieur à 1 implique une affinité réduite de l'adsorbat pour l'adsorbant, reflétée par un changement minime de l'énergie de l'adsorption libre. À notre étude, un  $n$  inférieur à 1 pourrait indiquer une interaction plus intense entre l'adsorbat et l'adsorbant. La variabilité des textures de ces adsorbants pourrait justifier leurs performances de l'adsorption distinctes. À noter que, les valeurs maximales de capacité d'adsorption  $q_{max}$  calculées du modèle de Langmuir, citées par Akar et al [191], sont généralement moindres que celles déterminées dans cette étude .

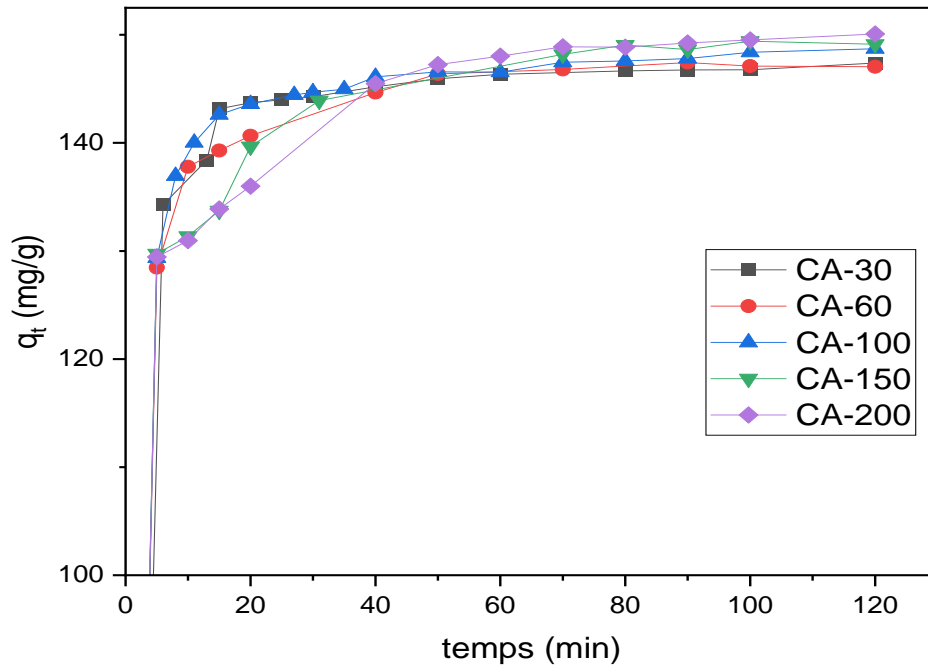
**Tableau IV.4:** Paramètres de modélisation des isothermes d'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs préparés (Langmuir et Freundlich) à 25°C.

Modèles	Langmuir				Freundlich			
	paramètres	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
CA-30		261,09	0,01051	0,487	0,988	0,4751	14,04	0,903
CA-60		263,85	0,01095	0,477	0,989	0,4700	14,77	0,922
CA-100		314,46	0,00990	0,5024	0,993	0,5277	12,92	0,938
CA-150		337,83	0,0090	0,5248	0,990	0,5450	12,24	0,940
CA-200		357,14	0,0091	0,5223	0,993	0,5184	15,05	0,942

#### IV.4.5 Effet de temps de contact sur l'adsorption d'AB-40

L'impact de la durée de contact sur l'adsorption peut être exploité pour étudier la cinétique d'adsorption. Ceci capable de trouver le temps de contact optimal pour maximiser l'adsorption d'AB-40. Une solution contenant une concentration connue d'AB-40 (300 mg/L) est ajoutée à une quantité spécifique d'adsorbant pour examiner la cinétique d'adsorption. Pour assurer un bon contact, un agitateur magnétique à 300 tr/min est utilisé pour agiter la suspension. Des prélèvements d'échantillons sont effectués à des intervalles de temps définis. L'analyse est

effectuée après filtration en utilisant un spectrophotomètre UV-visible pour déterminer la concentration résiduaire d'AB-40 et déduire la quantité adsorbée en gramme de chaque CA pour chaque échantillon.



**Figure.IV.12.** Cinétiques d'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs préparés

Les résultats montrés sur la figure IV.12 indiquent une adsorption rapide dès les premières minutes de contact, puis ralentie vers les 30 minutes afin d'établir un plateau d'équilibre au bout de 100 min. Les courbes de cinétiques d'adsorption de différents CAs présentent la même allure avec une légère différence des quantités d'équilibre.

#### IV.4.5.1 Modélisation de la cinétique de l'adsorption d'AB-40

Les modèles cinétiques les plus courants, le modèle de pseudo premier ordre (PS1), le modèle de pseudo deuxième ordre (PS2), le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intra-particulaire ont été appliqués afin d'identifier le mécanisme réactionnel qui contrôle l'adsorption d'AB-40 en phase aqueuse sur les charbons actifs élaborés. Les figures IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16 montrent les courbes de modélisation des cinétiques d'adsorption obtenues. Le tableau IV.5 répertorie les

paramètres des cinétiques d'adsorption calculés à partir de la linéarisation des modèles cinétiques d'adsorption appliqués.

Pour le modèle PS1, nous remarquons une grande différence entre les valeurs de la quantité adsorbée calculée expérimentalement et celles théoriques ainsi les valeurs faibles des coefficients de détermination  $R^2$  ( $R^2 < 0,84$ ) assurent cette différence, donc nos résultats ne peuvent pas suivre le modèle PS1.

Les valeurs des coefficients de détermination montrent que les cinétiques d'adsorption ne suivent pas le modèle d'Elovich pour les cinq charbons actifs. Ce modèle dépend de  $\alpha$  et  $\beta$ , qui sont les coefficients d'Elovich, et qui représentent respectivement la vitesse initiale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) et la constante de désorption ( $\text{g.mg}^{-1}$ ) qui se diminue généralement avec l'augmentation de taux d'imprégnation.

Pour le modèle PS2, les valeurs des coefficients de détermination sont très élevées ( $R^2 > 0,99$ ) pour les cinq charbons actifs. Par ailleurs, l'écart entre les quantités adsorbées calculées et celles expérimentales est trop faible. Ces résultats nous ont permis de constater que les cinétiques d'adsorption suivent bien le modèle de pseudo-second ordre.

La figure IV.14 montre les courbes  $q_t$  (masse d'AB-40 adsorbé par unité de masse d'adsorbant) en fonction de  $t_{1/2}$  (temps) pour les charbons actifs préparés. Les valeurs de  $k_p$  : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire sont mentionnées dans le tableau IV.5. Selon le modèle de diffusion intraparticulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de  $t_{1/2}$  doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Lorsque les courbes  $q_t = f(t_{1/2})$  ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire. Le paramètre de vitesse  $k_p$  du modèle de diffusion intraparticulaire, augmente généralement avec l'augmentation de taux d'imprégnation.

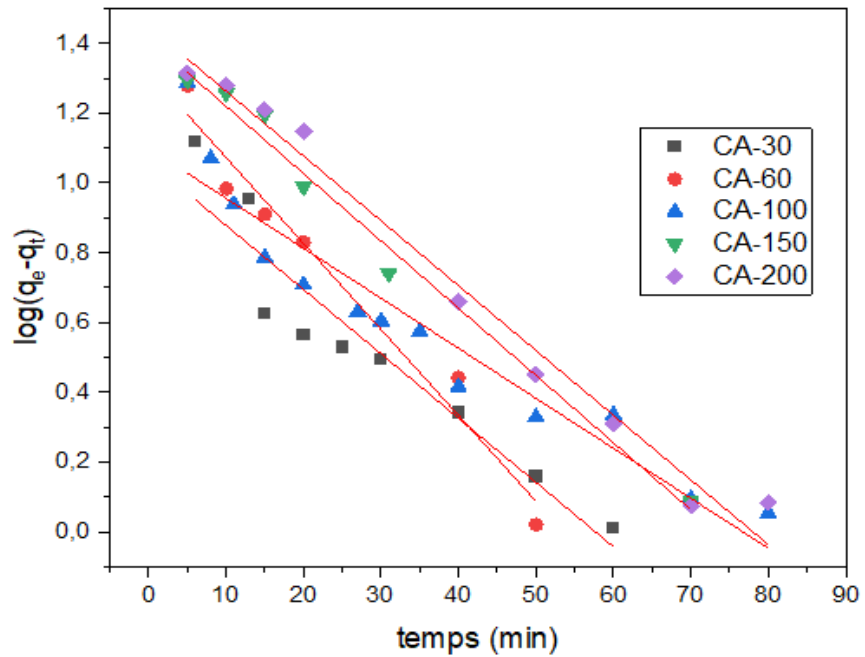
D'après le tableau IV.5, les droites modélisant le processus de transfert de masse intra-particulaire ne passe pas par l'origine pour les cinq charbons actifs. Les coefficients de corrélation des droites

ne sont pas proches à l'unité qui indique que la diffusion intra-particulaire d'AB-40 dans les pores des charbons actifs ne représente pas une étape limitante dans le processus d'adsorption.

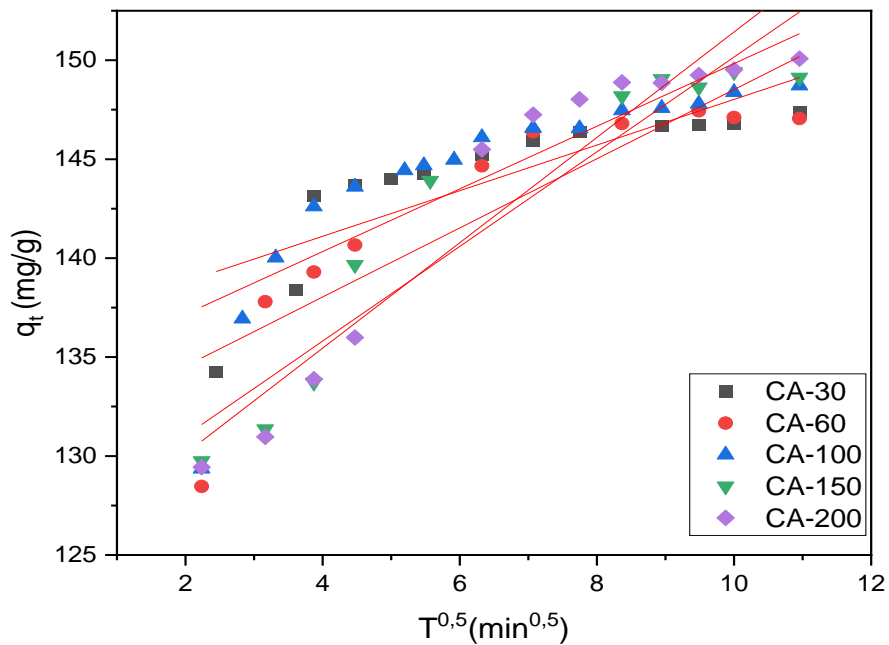
La variation de  $C$  entre les différents échantillons des CAs peut être expliquée par des différences dans les propriétés physiques ou chimiques des charbons actifs préparés, telles que la distribution de taille des pores ou la nature de la surface. Une augmentation généralement de la constante de diffusion intraparticulaire  $K_p$  et une réduction de  $C$ , ensemble indiquent une amélioration des propriétés physiques du charbon actif, réduisant ainsi la résistance à la diffusion et améliorant l'efficacité globale de l'adsorption de colorant AB-40. Cela est particulièrement visible dans les échantillons de CAs, le CA-200 avec ses pores plus grands, facilite une diffusion plus rapide par rapport à CA-30.

Par conséquent, les cinétiques d'adsorption de l'AB-40 sont contrôlées par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre (PS2) et la diffusion ne représente pas le mécanisme d'adsorption. Pour le modèle de pseudo second-ordre, la constante de vitesse diminue avec une augmentation du taux d'imprégnation (par  $H_3PO_4$ ) des charbons actifs (Tableau IV.5). Cependant, pour le modèle cinétique de pseudo second-ordre les valeurs calculées de  $q_{e, the}$  sont trop proches des valeurs de  $q_{e, exp}$  pour les différents charbons actifs.

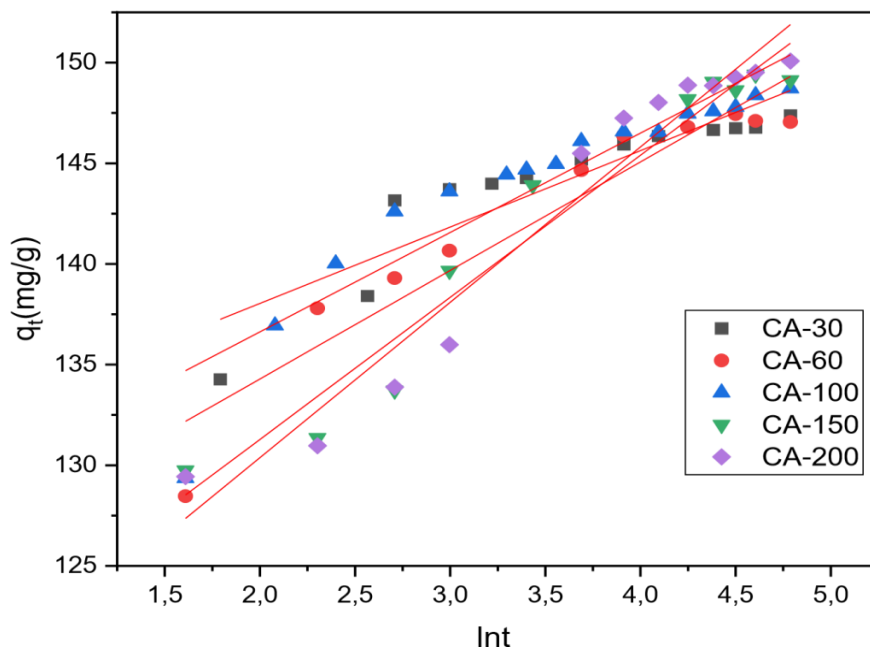
La comparaison des résultats de  $q_{e, exp}$  et  $q_{e, the}$  (figure IV.17) indique que l'équation de pseudo second ordre fournit le meilleur coefficient de détermination pour tous les processus d'adsorption d'AB-40, tandis que le modèle de premier ordre ne reproduit pas les valeurs expérimentales (figure IV.17) ainsi que pour les autres modèles étudiés (tableau IV.5).



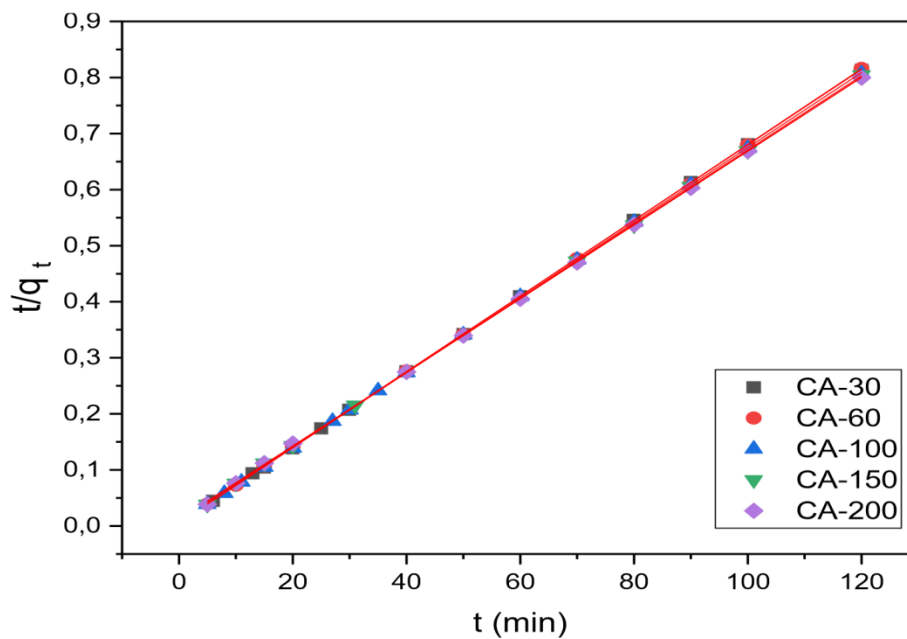
**Figure. IV.13.** Modélisation des cinétiques d'adsorption de pseudo-premier ordre d'AB-40 sur les différents charbons actifs.



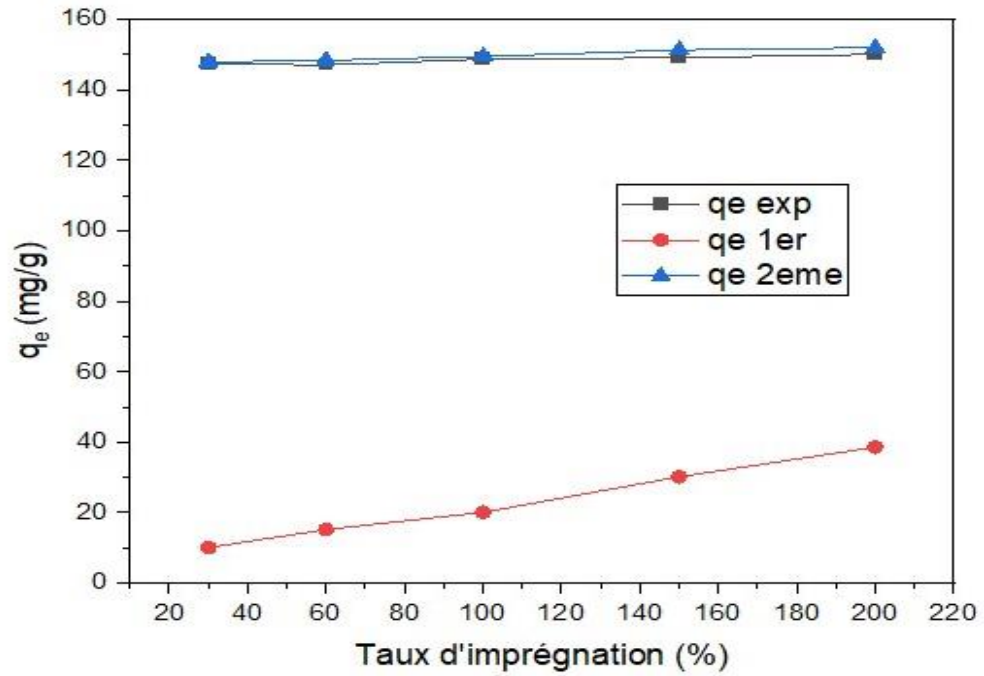
**Figure. IV.14.** Modélisation des cinétiques d'adsorption par le modèle de diffusion intra-particulaire d'AB-40 sur les charbons actifs préparés.



**Figure.IV.15.** Modélisation des cinétiques d'adsorption d'Elovich d'AB-40 sur les charbons actifs préparés.



**Figure.IV.16.** Modélisation des cinétiques d'adsorption de pseudo-deuxième-ordre d'AB-40 sur les différents charbons actifs.



**Figure. IV. 17:** comparaison entre les quantités d'adsorption expérimentales ( $q_{e, \text{exp}}$ ) et calculées ( $q_{e, \text{the}}$  de 1<sup>er</sup> ordre et  $q_{e, \text{the}}$  de 2<sup>ème</sup> ordre) pour l'adsorption d'AB sur les charbons actifs préparés.

**Tableau.IV.5:** Comparaison des paramètres des modèles cinétiques pour les différents charbons actifs préparés.

Paramètre	CA-30	CA-60	CA-100	CA150	CA-200
$q_{e,exp}$ (mg/g)	147,38	147,05	148,71	149,13	150,07
<b>Cinétique pseudo-premier-ordre</b>					
$q_e$ (mg/g)	11,54	20,83	12,56	25,84	28,08
$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0088	0,0109	0,0091	0,0117	0,0120
$R^2$	0,88	0,95	0,90	0,98	0,98
<b>Cinétique pseudo-second-ordre</b>					
$q_e$ (mg/g)	147,92	148,36	149,47	151,28	151,97
$K_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	0,0097	0,0077	0,0076	0,0045	0,0038
$R^2$	0,99999	0,99998	0,99998	0,99994	0,99991
<b>Diffusion intra-particulaire</b>					
$K_p$	1,15	1,74	1,58	2,39	2,66
$R^2$	0,65	0,74	0,68	0,89	0,89
$C$	136,49	131,05	134,00	126,24	124,80
<b>Model d'Elovich</b>					
$\alpha$	$3,21114.10^{15}$	48201946391	$6,99389.10^{11}$	113398937,8	22573206,3
$\beta$	0,26	0,18	0,20	0,14	0,12
$R^2$	0,81	0,89	0,85	0,94	0,95

#### IV.4.6 Influence du dopage des CAs préparés par EDA sur l'adsorption d'AB-40

L'éthylènediamine (EDA) a été utilisée comme agent de modification de surface (dopage) pour améliorer les performances des CAs préparés (CA-30, CA-60, CA-100, CA-150 et CA-200) pour l'élimination de l'AB-40. Pour comparer les capacités d'adsorption d'AB-40 sur les CAs dopés et les charbons actifs non dopés, nous avons appliqué les mêmes conditions de travail des charbons actifs non dopés (les conditions optimales).

Les isothermes d'adsorption au point à l'équilibre des CAs modifiés (CA-EDA-100, CA-EDA150 et CA-EDA-200) sont illustrées sur la figure.IV.18. Pour déterminer les paramètres d'adsorption et le modèle d'isotherme le plus approprié, les valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption ont été modélisées par les isothermes de Freundlich et de Langmuir. Les résultats du tableau IV.6 confirment que l'adsorption d'AB-40 sur tous les charbons actifs modifiés (CA-EDAs) est bien décrite par l'isotherme de Langmuir, comme l'indiquent les valeurs élevées du coefficient de détermination ( $R^2$ ). Une comparaison des capacités maximales d'adsorption des CAs non modifiés et des CA-EDAs étudiés (CA-EDA-100, CA-EDA150 et CA-EDA-200) confirme une amélioration notable des performances des CAs. Plus précisément, la capacité d'adsorption maximale augmente de 561,79 à 625 mg/g pour les CAs modifiés par l'EDA (CA-EDAs). Cette amélioration des performances du CAs peut être attribuée à l'introduction des nouveaux groupes fonctionnels sur les surfaces des CAs et à une augmentation de la teneur de ces groupes fonctionnels, entraînant une capacité d'adsorption élevée d'AB-40.

La figure IV.21 donne les résultats des ajustements d'isothermes de Freundlich pour les CA-EDAs (CA-EDA-100, CA-EDA150 et CA-EDA-200) avec des coefficients de détermination linéaire ( $R^2$ ) de 0,989 ; 0,883 et 0,864, respectivement.

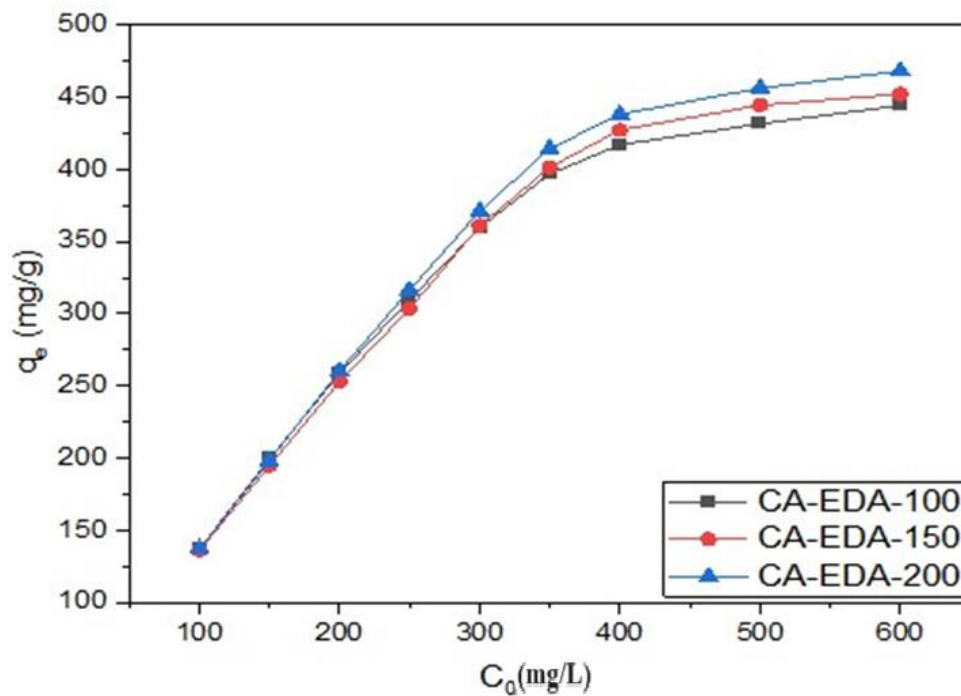
Les constantes de Freundlich, c'est-à-dire la capacité d'adsorption,  $K_f$ , et l'intensité d'adsorption,  $n$ , sont calculées à partir de ce graphique, qui sont respectivement, de 0,018 et 0,10. La valeur de  $n$  est supérieure à 0 et inférieure à 1, ce qui indique le caractère favorable de l'adsorption. La figure IV.20 donne les résultats des ajustements d'isothermes de Langmuir-1 pour les adsorbants de CA-EDAs (CA-EDA-100, CA-EDA-150 et CA-EDA-200). La capacité maximale d'adsorption monocouche de CA-EDA-100, CA-EDA-150 et CA-EDA-200,  $q_m$ , et la constante liée à l'énergie

de liaison du système d'adsorption,  $K_a$ , sont calculées à partir du graphe de la figure IV.20, qui sont respectivement de 561,79 mg/g (CA-EDA-100) ; 581,39 mg/g (CA-EDA150) ; 625 mg/g (CA-EDA-200) et 0,018 (CA-EDA-100) ; 0,016 (CA-EDA150) ; 0,015 (CA-EDA-200) pour le système AB-40- CA-EDAs (CA-EDA-100, CA-EDA-150 et CA-EDA-200).

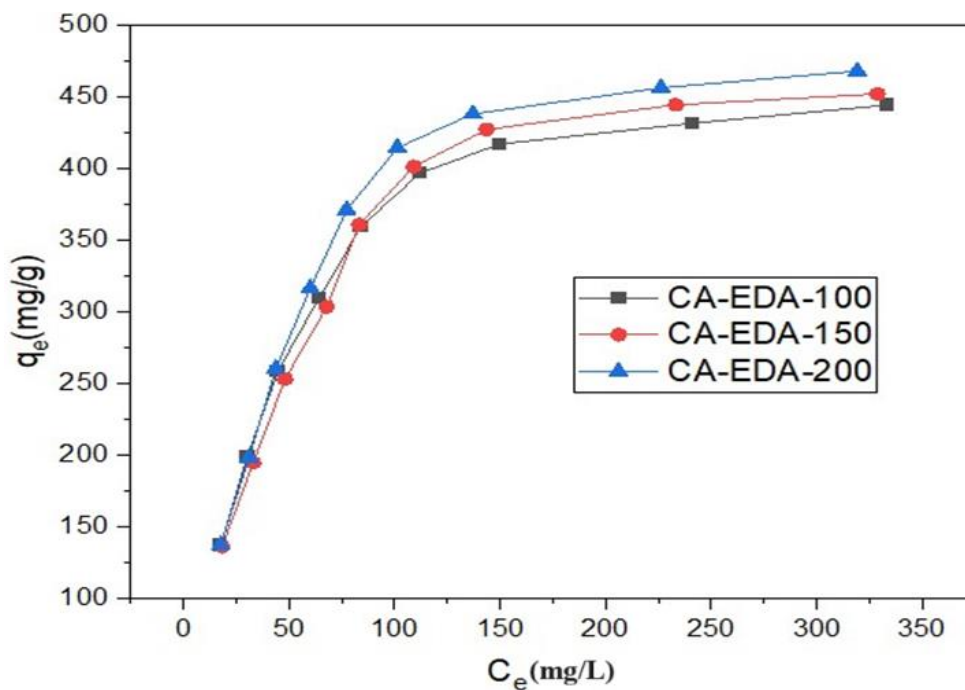
Une analyse plus approfondie de l'équation de Langmuir peut être effectuée sur la base d'un paramètre d'équilibre sans dimension,  $R_L$ , également connu sous le nom de facteur de séparation, donné par la relation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_a C_0) \quad (IV.3)$$

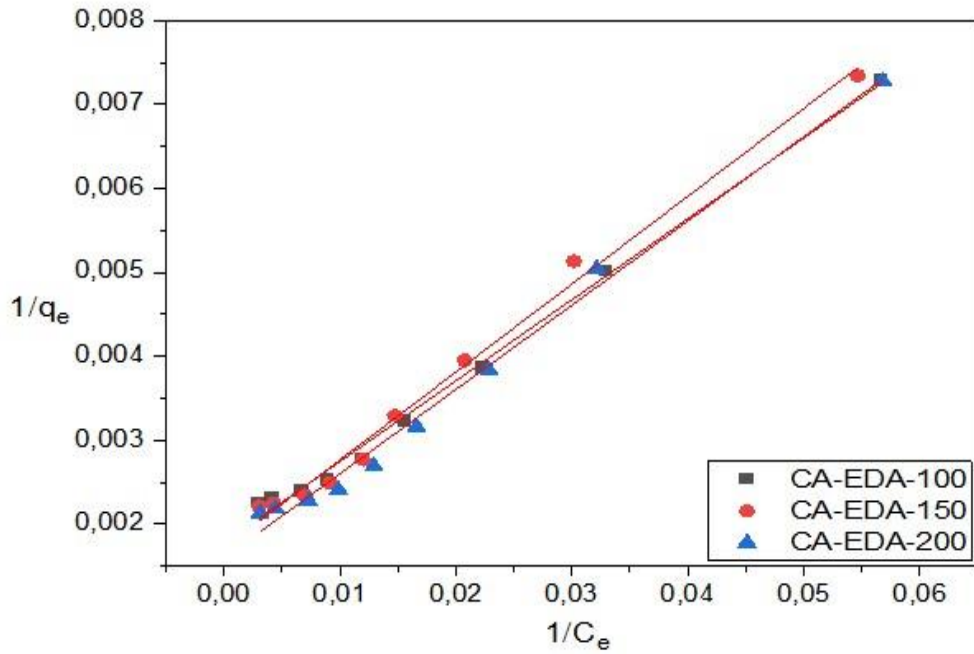
Où  $K_a$  est la constante de Langmuir et  $C_0$  est la concentration initiale du colorant AB-40 (ml/L). Il est facile de vérifier que pour un système favorable,  $R_L$  est compris entre 0 et 1. Par conséquent, le facteur de séparation,  $R_L$ , a été calculé à partir du graphe de Langmuir-2. Il a été constaté que les valeurs  $R_L$  calculées sont de 0,35, 0,37 et 0,38 aux adsorbants CA-EDA-100, CA-EDA150 et CA-EDA-200, respectivement. Ces valeurs  $R_L$  indiquent une adsorption favorable car elle se situe dans l'intervalle  $0 < R_L < 1$ . D'après les figures IV.20 et IV.21, on constate également que les données d'équilibre d'adsorption correspondent aux équations de Freundlich et de Langmuir avec une valeur de coefficient de détermination de 0,989 (CA-EDA-100) ; 0,883 (CA-EDA-150) ; 0,864 (CA-EDA-200) et 0,994 (CA-EDA-100) ; 0,990 (CA-EDA150) ; 0,989 (CA-EDA-200), respectivement. Le meilleur ajustement des données d'équilibre dans l'équation de l'isotherme de Langmuir confirme la couverture monocouche d'acide bleu 40 sur les particules des CA-EDAs (CAEDA-100, CA-EDA150 et CA-EDA-200). La valeur de la constante,  $R_L$  (facteur de séparation faible), en isotherme de Langmuir et la constante de Freundlich,  $n$ , toutes deux donnent une indication d'adsorption favorable.



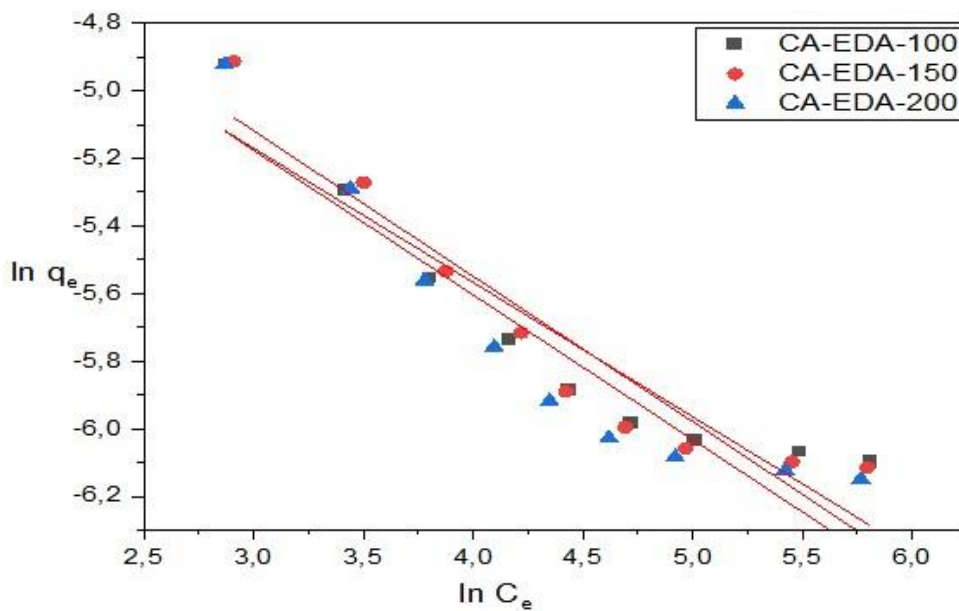
**Figure.IV.18.** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption d'AB-40 par les charbons actifs dopés (fonctionnalisés) par EDA.



**Figure.IV.19.** Isothermes d'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs dopés (fonctionnalisés) par EDA.



**Figure.IV.20.** Isothermes de Langmuir de l'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs dopés (fonctionnalisés) par EDA.



**Figure.IV.21.** Isothermes de Freundlich de l'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs dopés (fonctionnalisés) par EDA

**Tableau IV.6:** Paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption d'AB-40 sur les charbons actifs dopés (fonctionnalisés).

Modèles	Langmuir				Freundlich		
	$q_m(\text{mg/g})$	$K_L$ ( $\text{L.mg}^{-1}$ )	$R_L$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
<b>CA-EDA-100</b>	561,79	0,018	0,35	0,994	0,10	0,018	0,989
<b>CA-EDA-150</b>	581,39	0,016	0,37	0,990	-0,42	0,021	0,883
<b>CA-EDA-200</b>	625	0,015	0,38	0,989	-0,42	0,020	0,864

#### **IV.5 Comparaison de la capacité d'adsorption en AB-40 par les adsorbants préparés de cette étude avec différents adsorbants de la littérature**

Les capacités maximales d'adsorption de CAs et de CAs modifié par l'Éthylènediamine (EDA) [CA-EDAs (CA-EDA-100, CA-EDA150 et CA-EDA-200)] vers le colorant AB-40 ont été comparées à d'autres adsorbants rapportés dans la littérature qui ont présentées dans le tableau IV.7. Les valeurs sont rapportées sous forme de capacité d'adsorption monocouche qui se situe dans la gamme de valeurs obtenues par plusieurs auteurs dans des conditions similaires et comparables à la présente étude.

D'après le tableau IV.7, le CA-EDA-100, le CA-EDA-150 et le CA-EDA-200, en particulier le CA-EDA-200, sont très efficaces pour le traitement des eaux usées industrielles contenant des colorants acides (anioniques) et notamment d'AB-40 et ont une grande valeur d'application dans le traitement des effluents de l'industrie textile entre autre le polyamide.

**Tableau.IV.7:** Comparaison de la capacité d'adsorption en AB-40 par les CAs et CA-EDAs préparés avec différents adsorbants.

Adsorbants	q <sub>m</sub> (mg/g)	Références
Ecorces de <i>Punica granatum</i> L	20°C 125,93 30°C 126,74 40°C 129,52 50°C 138,14	[196]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Composites de Polyaniline (PANI) (PANI/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	130,5 264,9 216,9	[197]
Alunite calcinée	212,8	[198]
Filtrisorb 400 (CAG)	57,47	
<i>Thuya orientalis</i>	20°C 97,047 30°C 91,3662 40°C 89,4726	[191]
<i>Ficus Carica</i> L	CA-30 275,48 CA-60 263,85 CA-100 314,46 CA-150 337,83 CA-200 357,14	Cette étude
<i>Ficus Carica</i> L (dopé par l'Ethyldiamine)	CA-EDA-100 561,79 CA-EDA-150 581,39 CA-EDA-200 625	Cette étude

## Conclusion générale

## Conclusion générale

Cette thèse se consacre à la fabrication des charbons actifs dopés pour améliorer l'efficacité du traitement des eaux usées industrielles, ciblant particulièrement deux polluants notoires : le chrome hexavalent (Cr(VI)) et l'Acide Bleu 40 (AB-40). En valorisant des déchets agricoles, cette recherche propose une méthode économique et durable pour l'adsorption de ces polluants, démontrant ainsi le potentiel la capacité des charbons actifs dopés dans la purification de l'eau.

Les feuilles de Ficus Carica ont été sélectionnées comme matière première pour la synthèse des charbons actifs, en raison de leur disponibilité et de leur coût trop réduit.

Dans ce travail, la préparation, la caractérisation et les performances d'adsorption des charbons actifs dérivés des feuilles de Ficus Carica pour l'élimination du Cr(VI) et d'AB-40 ont été étudiées. Les CAs préparés par imprégnation à l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  (85%) et chauffé à  $600^\circ C$  sous atmosphère contrôlé dans un four à moufle, pendant 1,5 h ont été caractérisés par DRX, ATG, MEB-EDX, IRTF, indice d'iode, indice de bleu de méthylène, pH de point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) et titrage Boehm. L'effet du taux d'imprégnation de l'agent activant  $H_3PO_4$  (30%, 60%, 100% 150% et 200%) et de la modification de la surface par l'éthylènediamine (EDA) a également été étudié pour améliorer les performances des CAs.

Il a été constaté par la caractérisation texturale (distribution des tailles de pores et structure poreuse des charbons actifs) que les CAs (CA-30, CA-60 et CA-100) préparés sont essentiellement des charbons actifs microporeux avec certain de mésoporosité pour le CA-100 qui possède une surface spécifique de  $683,75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et un volume de pores de  $0,468 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

En plus du charbon actif CA-200 principalement mésoporeux d'une surface spécifique de  $423,22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et d'un volume poreux de  $0,705 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Il a été déterminé qu'une forte imprégnation favorise la formation de mésopores et conduit à l'obtention d'une surface spécifique relativement élevée. Le CA-100 a une aire de surface microporeuse de  $415,16 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume microporeux de  $0,167 \text{ cm}^3/\text{g}$  qui sont plus grands que ceux de CA-200 ( $140,39 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0,134 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivement). Cela indique que le CA-100 possède une proportion plus élevée de micropores. Par contre, le CA-200 possède une proportion plus élevée de mésopores accessibles aux composés organiques de taille moyenne à celle de CA-100.

De façon générale la caractérisation chimique des charbons actifs préparés thermochimiquement à 600°C a montré une légère acidité confirmée par les valeurs des  $pH_{PZC}$ , ceci est attribuée à la teneur des groupes fonctionnels acides, qui sont principalement des composés de groupes lactoniques et phénoliques.

Il est remarqué que lorsque le taux d'imprégnation augmente de 30 % à 200 %, la teneur en oxygène augmente de 20,8 % pour CA-30 à 47,1 % pour CA-200, elle est confirmée par les valeurs des pH obtenues. Ces résultats mettent en évidence la nature légèrement acide des charbons actifs préparés.

L'amélioration de la perte de masse % «burn-off%» de thermoactivation qui atteint ~ 57,5 % pour CA-200 malgré l'augmentation de pourcentage d'oxygène de ce charbon actif préparé confirmant également son caractère acide, en accord avec l'analyse par ATG (perte de poids ~ 5% d'eau physisorbée) confirmant que ce charbon actif préparé est plus hydrophile, en accord également avec la bande large à  $3426\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à la présence de groupes hydroxyles libres (O-H) à la surface des CAs et l'eau physisorbée. Cette bande augmente généralement avec l'augmentation du taux d'imprégnation, en accord avec l'augmentation du caractère acide observée par la mesure du pH des CAs et l'analyse EDX.

En ce qui concerne l'analyse spectrale par IR TF, la bande à  $1165\text{ cm}^{-1}$ , qui est plus visible sur le spectre de CA-30 que sur celui des CAs (60% ; 100% ; 150% et 200%) est attribué aux vibrations d'élongation de C–O des phénols, acides, éthers et / ou groupes d'esters, en accord avec la teneur plus élevée de groupes phénols (0,088 meq/g), de groupes lactones (0,1200 meq/g) et de groupes oxygénés totaux (0,243 meq/g) calculée par la méthode de neutralisation sélective (titrage Boehm).

La bande faiblement intense à  $1195\text{ cm}^{-1}$  est également observé dans le spectre de IR TF de CA-100 préparé et est moins prononcée dans les spectres IR TF de CAs (30% ; 60% ; 150% et 200%). Cette bande est attribuée à l'élongation asymétrique de =C–O–C ( $\nu_{as} =C–O–C$ ), ce qui est compatible avec la teneur en groupes oxygénés qui est le plus élevé (0,0385 meq/g) dans ce charbon actif.

Les résultats montrent qu'un taux d'imprégnation de 100% et 200% pour CAs donne les meilleures performances pour l'élimination de Cr (VI) (155,27 mg/g) et pour l'élimination d'AB-40 (357,14

mg/g), respectivement, ces deux capacités maximales d'adsorption calculées à l'aide de l'isotherme de Langmuir 1.

Les résultats de la modification de la surface des CAs montrent une amélioration significative de la capacité d'adsorption des CAs produits, la capacité d'adsorption maximale augmente de 155,27 à 203,25 mg/g pour le Cr (VI) et de 357,14 mg/g à 625 mg/g pour l'AB-40. De plus, les images MEB et l'analyse des spectres IR TF ont confirmé avec succès les modifications de surface notamment des pics qui ont fourni une preuve concluante de la modification chimique des CAs préparé avec l'EDA. L'introduction de groupes amino via l'EDA améliore non seulement la capacité d'adsorption, mais facilite également l'attraction électrostatique et la formation de complexes chélatés avec les ions Cr (VI). Cette approche est très prometteuse pour améliorer les performances d'adsorption des CAs et leur utilité dans les applications de traitement des eaux usées.

Les études cinétiques ont révélé que l'adsorption du Cr(VI) et de l'AB-40 sur les charbons actifs suit un modèle de pseudo-premier ordre et un modèle de pseudo-deuxième ordre, respectivement. Les études des isothermes ont montré que l'adsorption de Cr (VI) et d'AB-40 est monomoléculaire sur des surfaces homogènes de CAs et CA-EDAs.

L'adsorption d'AB-40 et Cr (VI) sur les CAs est de type endothermique, donc c'est une adsorption de nature chimique (chimisorption). Le paramètre  $\Delta G^\circ$  est négatif montre la spontanéité de l'adsorption d'AB-40 et Cr (VI) sur les CAs synthétisés. Les valeurs de  $\Delta S^\circ$  pour AB-40 sont positives et faibles pourraient indiquer une augmentation du désordre au cours de l'adsorption d'AB-40 sur les CAs, due au déplacement de l'eau adsorbée. Dans le cas de l'adsorption de Cr (VI) sur les CAs, une entropie positive et forte indique un accroissement du désordre à l'interface liquide –solide lorsque les adsorbats sont adsorbés par les adsorbants.

La valeur optimale du pH est 2 pour l'adsorption d'AB et Cr (VI) sur les CAs. Cela est dû dans le cas de Cr (VI) à la forme anionique du chrome,  $\text{HCrO}_4^-$ , qui prédomine dans les solutions à faible pH et attire les surfaces CAs chargées positivement. Les adsorbants préparés ont un point de charge nul ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) acide, ce qui indique que leurs surfaces sont chargées positivement à des niveaux de pH inférieurs à leur  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

L'augmentation des doses de CAs augmente considérablement le pourcentage de l'adsorption d'AB-40 et la dose utile des CAs était de 0,03 g/25 ml. La dose utile des CAs pour l'élimination du Cr(VI) a été déterminée à 2 g/ L, atteignant un pourcentage d'élimination de 98 %.

### **Perspectives**

En termes de perspectives, il serait donc indispensable de compléter ces travaux par les études suivantes :

- Fabriquer des charbons actifs sous ultrasons.
- Enlèvement d'autres métaux lourds par les charbons actifs microporeux (CA-30).
- Enlèvement d'autres colorants par le charbon actif mésoporeux (CA-200).
- Etude du charbon actif CA-30 chargé de nanoparticules d'argent pour l'élimination d'AB-40 dans une solution aqueuse.

## Références

1. Lamy, M., *L'eau de la nature et des hommes*. 1995: Presses Univ de Bordeaux.
2. Salomon, J.-N., *Danger pollutions!* 2003: Presses Univ de Bordeaux.
3. ATHEBA, P., et al., *Études de la porosité, de la surface spécifique et des fonctions de surface de charbons actifs préparés après carbonisation artisanale des coques de noix de coco*. Les technologies de laboratoire, 2014. **8**(34).
4. Akhmetzhan, A., et al., *A short review on the N, N-Dimethylacrylamide-based hydrogels*. Gels, 2021. **7**(4): p. 234.
5. Loulidi, I., et al., *Adsorptive removal of chromium (VI) using walnut shell, almond shell, coconut shell and peanut shell*. Research Journal of Chemistry and Environment, 2019. **23**(12): p. 25-32.
6. Jadhav, J., et al., *Evaluation of the efficacy of a bacterial consortium for the removal of color, reduction of heavy metals, and toxicity from textile dye effluent*. Bioresource Technology, 2010. **101**(1): p. 165-173.
7. Zongo, I., et al., *Traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie par électrocoagulation: Etude énergétique et effet des paramètres opératoires sur le traitement des polluants*. European Journal of Scientific Research, 2011. **62**(2): p. 216-235.
8. Dong, H., et al., *A metal-organic framework surrounded with conjugate acid-base pairs for the efficient capture of Cr (VI) via hydrogen bonding over a wide pH range*. Journal of Hazardous Materials, 2023. **441**: p. 129945.
9. Wen, J., et al., *Highly efficient removal of Cr (VI) from wastewater using electronegative SA/EGCG@ Ti/SA/PVDF sandwich membrane*. Journal of Hazardous Materials, 2023. **459**: p. 132073.
10. Wuana, R.A. and F.E. Okieimen, *Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation*. International Scholarly Research Notices, 2011. **2011**.
11. Tan, I., B. Hameed, and A. Ahmad, *Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon*. Chemical engineering journal, 2007. **127**(1-3): p. 111-119.
12. Mansour, H.B., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau, 2011. **24**(3): p. 209-238.
13. El Gaayda, J., et al., *Optimizing removal of chromium (VI) ions from water by coagulation process using central composite design: Effectiveness of grape seed as a green coagulant*. Separation and Purification Technology, 2023. **307**: p. 122805.
14. Gheju, M. and I. Balcu, *Removal of chromium from Cr (VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations*. Journal of hazardous materials, 2011. **196**: p. 131-138.
15. Zhang, H., et al., *Lignosulfonate/N-butylaniline hollow microspheres for the removal of Cr (VI): Fabrication, adsorption isotherm and kinetics*. Journal of Water Process Engineering, 2022. **46**: p. 102588.
16. Rezvani, M., et al., *A polyaniline-magnetite nanocomposite as an anion exchange sorbent for solid-phase extraction of chromium (VI) ions*. Microchimica Acta, 2014. **181**: p. 1887-1895.
17. Çimen, A., *Removal of chromium from wastewater by reverse osmosis*. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2015. **89**(7): p. 1238-1243.
18. Njoya, O., et al., *Efficiency and potential mechanism of complete Cr (VI) removal in the presence of oxalate by catalytic reduction coupled with membrane filtration*. Separation and Purification Technology, 2021. **275**: p. 118915.

19. Meneses, I.P., et al., *CTAB-modified carboxymethyl cellulose/bagasse cryogels for the efficient removal of bisphenol A, methylene blue and Cr (VI) ions: Batch and column adsorption studies*. Journal of Hazardous Materials, 2022. **421**: p. 126804.
20. Tahir, S. and R. Naseem, *Removal of Cr (III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay*. Separation and purification Technology, 2007. **53**(3): p. 312-321.
21. Mohammed Ali, G.A., et al., *High surface area mesoporous silica for hydrogen sulfide effective removal*. Current Nanoscience, 2020. **16**(2): p. 226-234.
22. Hou, K., et al., *Rapid uptake of gold ions by sulfonated humic acid modified phenolic resin with high adsorption capacity and selectivity*. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023. **6**(2): p. 77.
23. Si, Y., et al., *Janus phenol–formaldehyde resin and periodic mesoporous organic silica nanoadsorbent for the removal of heavy metal ions and organic dyes from polluted water*. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022. **5**(2): p. 1180-1195.
24. Zou, H., et al., *Ball milling biochar iron oxide composites for the removal of chromium (Cr (VI)) from water: Performance and mechanisms*. Journal of hazardous materials, 2021. **413**: p. 125252.
25. Wang, C., et al., *An overview of metal-organic frameworks and their magnetic composites for the removal of pollutants*. Separation and Purification Technology, 2023: p. 124144.
26. El-Maghrabi, H.H., et al., *Magnetic graphene based nanocomposite for uranium scavenging*. Journal of hazardous materials, 2017. **322**: p. 370-379.
27. Bhat, P., et al., *Adsorptive Removal of Chromium from Simulated Industrial Wastewater using Jungle Geranium-Derived Biosorbents*. ES Materials & Manufacturing, 2023. **22**: p. 1070.
28. Douara, N., et al., *Removal of Textile Dyes on a Biosorbent Based on the Leaves of Atriplex Halimus*. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2022. **41**(11): p. 3726-3741.
29. Wang, H., et al., *Preparation of straw activated carbon and its application in wastewater treatment: A review*. Journal of Cleaner Production, 2021. **283**: p. 124671.
30. Mekibes, Z., et al., *Simultaneous activation of Ficus carica L. leaves for the removal of emerging pollutants from aqueous solutions*. DESALINATION AND WATER TREATMENT, 2021. **222**: p. 322-335.
31. Peng, J., et al., *Regulating the properties of activated carbon for supercapacitors: impact of particle size and degree of aromatization of hydrochar*. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023. **6**(3): p. 1-17.
32. Chen, X., et al., *Gradient synthesis of carbon quantum dots and activated carbon from pulp black liquor for photocatalytic hydrogen evolution and supercapacitor*. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023. **6**(4): p. 131.
33. Zhou, K., et al., *Biomass porous carbon/polyethylene glycol shape-stable phase change composites for multi-source driven thermal energy conversion and storage*. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023. **6**(1): p. 34.
34. Foo, K. and B. Hameed, *Utilization of biodiesel waste as a renewable resource for activated carbon: application to environmental problems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(9): p. 2495-2504.
35. Vozniakovskii, A., et al., *Carbon nanomaterials based on plant biopolymers as radionuclides sorbent*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020. **28**(3): p. 238-241.
36. Acharya, J., et al., *Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride*. Chem. Eng. J., 2009. **150**(1): p. 25-39.
37. Benmahdi, F., S. Khettaf, and M. Kolli, *Efficient removal of Cr (VI) from aqueous solution using activated carbon synthesized from silver berry seeds: modeling and optimization using central composite design*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022: p. 1-15.

38. Acharya, J., et al., *Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride*. Chemical Engineering Journal, 2009. **150**(1): p. 25-39.
39. Reffas, A., et al., *Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL*. Journal of hazardous materials, 2010. **175**(1-3): p. 779-788.
40. Srivastava, A., et al., *A comprehensive review on the synthesis, performance, modifications, and regeneration of activated carbon for the adsorptive removal of various water pollutants*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(5): p. 106177.
41. Sultana, M., et al., *A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption*. Cleaner engineering and technology, 2022. **6**: p. 100382.
42. Xiong, C., et al., *Recent advances in non-biomass and biomass-based electromagnetic shielding materials*. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023. **6**(6): p. 205.
43. Liang, Q., et al., *Optimized preparation of activated carbon from coconut shell and municipal sludge*. Materials Chemistry and Physics, 2020. **241**: p. 122327.
44. Han, Y., et al., *Carbon dots: building a robust optical shield for wood preservation*. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023. **6**(1): p. 39.
45. Wafaa, Y., et al., *Mechanistic insights into methylene blue removal via olive stone-activated carbon: A study on surface porosity and characterization*. Journal of Saudi Chemical Society, 2023. **27**(5): p. 101692.
46. Benmahdi, F., et al., *Synthesis and characterization of microporous granular activated carbon from Silver berry seeds using ZnCl<sub>2</sub> activation*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2021. **29**(9): p. 657-669.
47. Keerthanan, S., et al., *Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media*. Environmental Technology & Innovation, 2020. **19**: p. 100847.
48. Jabar, J.M., et al., *African almond (Terminalia catappa L) leaves biochar prepared through pyrolysis using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as chemical activator for sequestration of methylene blue dye*. Results in engineering, 2022. **14**: p. 100385.
49. Ramutshatsha-Makhwedzha, D., R. Mbaya, and M.L. Mavhungu, *Application of activated carbon banana peel coated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-chitosan for the adsorptive removal of lead and cadmium from wastewater*. Materials, 2022. **15**(3): p. 860.
50. Shankar, P., et al., *Evaluation of batch and packed bed adsorption column for chromium (VI) ion removal from aqueous solution using chitosan-silica-g-AM/orange peel hydrogel composite*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024. **14**(2): p. 2745-2760.
51. Fu, K., et al., *Activated carbon from tomato stem by chemical activation with FeCl<sub>2</sub>*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017. **529**: p. 842-849.
52. Adan-Mas, A., et al., *Coffee-derived activated carbon from second biowaste for supercapacitor applications*. Waste Management, 2021. **120**: p. 280-289.
53. Douara, N., et al., *Sawdust-based activated carbon ability in the removal of phenol-based organics from aqueous media*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(12): p. 5529-5545.
54. Sun, Z., et al., *Confining FeNi nanoparticles in biomass-derived carbon for effectively photo-Fenton catalytic reaction for polluted water treatment*. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022. **5**(2): p. 1566-1581.
55. Medhat, A., et al., *Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption*. Applied Surface Science Advances, 2021. **3**: p. 100037.

56. Tian, Y., et al., *Corrosion inhibition property and promotion of green basil leaves extract materials on Ti-Zr conversion composite coatings*. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022. **5**(3): p. 1922-1938.
57. Scaffaro, R., A. Maio, and M. Gammino, *Hybrid biocomposites based on polylactic acid and natural fillers from *Chamaerops humilis* dwarf palm and *Posidonia oceanica* leaves*. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022. **5**(3): p. 1988-2001.
58. Hossain, M.A., et al., *Applying an optimization technique for the extraction of antioxidant components from *Justicia adhatoda* leaves*. *Eng Sci*, 2023. **24**: p. 913.
59. Zhao, K., et al., *Phyllostachys nigra (Lodd. ex Lindl.) derived polysaccharide with enhanced glycolipid metabolism regulation and mice gut microbiome*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024. **257**: p. 128588.
60. González-García, P., *Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. **82**: p. 1393-1414.
61. Lozano-Castello, D., et al., *Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH*. *Carbon*, 2001. **39**(5): p. 741-749.
62. Raji, Y., et al., *High adsorption capacities of crystal violet dye by low-cost activated carbon prepared from Moroccan *Moringa oleifera* wastes: Characterization, adsorption and mechanism study*. *Diamond and Related Materials*, 2023. **135**: p. 109834.
63. Ismail, I.S., N.A. Rashidi, and S. Yusup, *Production and characterization of bamboo-based activated carbon through single-step H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation for CO<sub>2</sub> capture*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022. **29**(9): p. 12434-12440.
64. Baytar, O., A.A. Ceyhan, and Ö. Şahin, *Production of activated carbon from *Elaeagnus angustifolia* seeds using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activator and methylene blue and malachite green adsorption*. *International Journal of Phytoremediation*, 2021. **23**(7): p. 693-703.
65. Eddi, M., *Contamination transfer in the meltdown of a fast reactor. Inverse Leidenfrost phenomenon*. 1980.
66. SAMBON, J., *Les nouvelles frOnrières de la nOtiOn Cle déchet*.
67. Naseem, R. and S. Tahir, *Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent*. *Water research*, 2001. **35**(16): p. 3982-3986.
68. Baroni, P., et al., *Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes*. *Journal of hazardous materials*, 2008. **152**(3): p. 1155-1163.
69. Kazakis, N., et al., *Environmentally available hexavalent chromium in soils and sediments impacted by dispersed fly ash in Sarigkiol basin (Northern Greece)*. *Environmental Pollution*, 2018. **235**: p. 632-641.
70. Gao, Y. and J. Xia, *Chromium contamination accident in China: viewing environment policy of China*. 2011, ACS Publications.
71. López-Luna, J., et al., *Toxicity assessment of soil amended with tannery sludge, trivalent chromium and hexavalent chromium, using wheat, oat and sorghum plants*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **163**(2-3): p. 829-834.
72. Zhu, C., et al., *Cryo-EM structures of a prokaryotic heme transporter CydDC*. *Protein & Cell*, 2023. **14**(12): p. 919-923.
73. Richard, F.C. and A.C. Bourg, *Aqueous geochemistry of chromium: a review*. *Water research*, 1991. **25**(7): p. 807-816.
74. Mohanty, M. and H.K. Patra, *Attenuation of chromium toxicity by bioremediation technology*. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 210*, 2011: p. 1-34.
75. Water, D., *National Primary Drinking Water Regulations*. Technical Fact, 2019.

76. Organization, W.H., *Meeting report: WHO technical consultation: nutrition-related health products and the World Health Organization model list of essential medicines—practical considerations and feasibility: Geneva, Switzerland, 20–21 September 2018*. 2019, World Health Organization.
77. Daneshvar, N., D. Salari, and A. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003. **157**(1): p. 111-116.
78. Zubieta, C.E., et al., *Reactive dyes remotion by porous TiO<sub>2</sub>-chitosan materials*. Journal of Hazardous materials, 2008. **152**(2): p. 765-777.
79. Sbai, G., K. Oukili, and M. Loukili, *Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène [Study of the degradation of the colouring agents of textile application on the Methylene blue]*. International Journal of Innovation and Applied Studies, 2016. **16**(2): p. 272.
80. Kuehni, R.G., *Color: An introduction to practice and principles*. 2012: John Wiley & Sons.
81. Yener, J., et al., *Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite*. Journal of colloid and interface science, 2006. **294**(2): p. 255-264.
82. Guivarch, E., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*. 2004, Université de Marne-la-Vallée (1991-2019).
83. Kadirvelu, K., et al., *Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions*. Bioresource technology, 2003. **87**(1): p. 129-132.
84. Sen, K. and S. Chattoraj, *A comprehensive review of glyphosate adsorption with factors influencing mechanism: Kinetics, isotherms, thermodynamics study*. Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management, 2021: p. 93-125.
85. Khademi, Z., B. Ramavandi, and M.T. Ghaneian, *The behaviors and characteristics of a mesoporous activated carbon prepared from Tamarix hispida for Zn (II) adsorption from wastewater*. Journal of environmental chemical engineering, 2015. **3**(3): p. 2057-2067.
86. Perrin, R. and J.P. Scharff, *Chimie industrielle*. 1995: Masson.
87. Zollinger, H., *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 1991: Wiley.
88. Mazet, M., et al., *Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois*. Revue des sciences de l'eau, 1990. **3**(2): p. 129-149.
89. Combes, R. and R. Haveland-Smith, *A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes*. Mutation Research/Reviews in genetic toxicology, 1982. **98**(2): p. 101-243.
90. Chen, B.-Y., *Toxicity assessment of aromatic amines to Pseudomonas luteola: chemostat pulse technique and dose–response analysis*. Process Biochemistry, 2006. **41**(7): p. 1529-1538.
91. Percy, A.J., N. Moore, and J.K. Chipman, *Formation of nuclear anomalies in rat intestine by benzidine and its biliary metabolites*. Toxicology, 1989. **57**(2): p. 217-223.
92. Tsuda, S., et al., *The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds*. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2000. **465**(1-2): p. 11-26.
93. Heiss, G.S., B. Gowan, and E.R. Dabbs, *Cloning of DNA from a Rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes*. FEMS microbiology letters, 1992. **99**(2-3): p. 221-226.
94. Syafiuddin, A., et al., *Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents*. Journal of environmental management, 2018. **218**: p. 59-70.

95. Brown, M.A. and S.C. De Vito, *Predicting azo dye toxicity*. Critical reviews in environmental science and technology, 1993. **23**(3): p. 249-324.
96. Chung, K.-T., G. Fulk, and A. Andrews, *Mutagenicity testing of some commonly used dyes*. Applied and Environmental Microbiology, 1981. **42**(4): p. 641-648.
97. Rafii, F., J. Hall, and C. Cerniglia, *Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by Clostridium species from the human intestinal tract*. Food and chemical Toxicology, 1997. **35**(9): p. 897-901.
98. GUIVARCH, E. and M.A. OTURAN, *Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques: Comment les détruire? Application du procédé électro-Fenton*. L'Actualité chimique, 2004(277-78): p. 65-69.
99. Jung, R., D. Steinle, and R. Anliker, *A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids*. Food and chemical toxicology, 1992. **30**(7): p. 635-660.
100. Fernandes, C., V. Lalitha, and K. Rao, *Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats*. Carcinogenesis, 1991. **12**(5): p. 839-845.
101. Srivastava, S., R. Sinha, and D. Roy, *Toxicological effects of malachite green*. Aquatic toxicology, 2004. **66**(3): p. 319-329.
102. Burg, J., et al., *Field and laboratory efficacy studies of erythrosin B for Musca domestica (Diptera: Muscidae) and Drosophila robusta (Diptera: Drosophilidae) control*. Journal of economic entomology, 1989. **82**(1): p. 171-174.
103. Hawkins, J., et al., *The effect of erythrosin B on infective larvae of bovine gastrointestinal nematodes*. Veterinary Parasitology, 1984. **16**(1-2): p. 35-41.
104. Hitz, H., W. Huber, and R. Reed, *Publication sponsored by ETAD the adsorption of dyes on activated sludge*. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1978. **94**(2): p. 71-76.
105. Pagga, U. and K. Taeger, *Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge*. Water Research, 1994. **28**(5): p. 1051-1057.
106. Weber, E.J. and N. Lee Wolfe, *Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems*. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 1987. **6**(12): p. 911-919.
107. Sircar, S., T. Golden, and M. Rao, *Activated carbon for gas separation and storage*. Carbon, 1996. **34**(1): p. 1-12.
108. Rodriguez-Reinoso, F., *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. Carbon, 1998. **36**(3): p. 159-175.
109. Charrière, D., *Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon*. 2009.
110. MASSCHELEIN, W.J., II. *FUNDAMENTAL LAWS AND CONCEPTS APPLICABLE*. Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties, 1997. **5**: p. 210.
111. Koller, R., et al., *The structure of the oxygen-induced c (6x 2) reconstruction of V (1 1 0)*. Surface science, 2002. **512**(1-2): p. 16-28.
112. ZIATI, M., *Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement*. 2012.
113. Adamson, A.W. and A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. Vol. 150. 1967: Interscience publishers New York.
114. Aksas, H., *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels*. 2013, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara.
115. Karimi, S., M.T. Yarak, and R.R. Karri, *A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **107**: p. 535-553.

116. Masschelein, W.J., *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*. 1996: Cebedoc.
117. Kouakou, J., *Developpement D'une Zone Humide Simulee Plantee Avec Amaranthacea Et Capri: Aridacea Pour Le Traitement Des Eaux Usees Domestiques*. 2008: African Technology Policy Studies Network.
118. Acharya, J., et al., *Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation*. Chemical engineering journal, 2009. **149**(1-3): p. 249-262.
119. Giles, C.H., D. Smith, and A. Huitson, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*. Journal of colloid and interface science, 1974. **47**(3): p. 755-765.
120. Langmuir, I., *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids*. Journal of the American chemical society, 1916. **38**(11): p. 2221-2295.
121. Weber Jr, W.J., P.M. McGinley, and L.E. Katz, *Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport*. Water research, 1991. **25**(5): p. 499-528.
122. Freundlich, H., *Over the adsorption in solution*. J. Phys. chem, 1906. **57**(385471): p. 1100-1107.
123. Ruthven, D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*. 1984: John Wiley & Sons.
124. Temkin, M. and V. Pyzhev, *Recent modifications to Langmuir isotherms*. 1940.
125. Lagergren, S.B.K. and K. Bi, *Svenska Ventenskapsakad. Handl. 24, as cited by Trivedi et al.(1973) Adsorption of Cellulose Triacetate on Calcium Silicate*. J. Eur. Polym, 1898. **9**: p. 525-531.
126. Travis, C. and E.L. Etnier, *A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil*. Journal of Environmental Quality, 1981. **10**(1): p. 8-17.
127. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
128. Weber Jr, W.J. and J.C. Morris, *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Journal of the sanitary engineering division, 1963. **89**(2): p. 31-59.
129. Santos, D.C.d., et al., *Application of carbon composite adsorbents prepared from coffee waste and clay for the removal of reactive dyes from aqueous solutions*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2015. **26**: p. 924-938.
130. Calvete, T., et al., *Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*. Journal of environmental management, 2010. **91**(8): p. 1695-1706.
131. Bansal, R.C., J.-B. Donnet, and F. Stoeckli, *Active carbons*. 1988.
132. Abdelbaki, R. and L. Duclaux, *Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café*. 2017.
133. Pope, R.J., et al. *Collection System Air Emissions: Controlling H<sub>2</sub>S and VOCs*. in *WEFTEC 2011*. 2011. Water Environment Federation.
134. Pavie, R., *De nouveaux développements dans l'utilisation du charbon actif en poudre pour le traitement de l'eau potable: Eau, Industries, les Nuisances*. J. Chim. Phys, 1987. **108**: p. 73-84.
135. Sekirifa, M.L., et al., *Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **99**: p. 155-160.
136. Shankar, P., et al., *Evaluation of batch and packed bed adsorption column for chromium (VI) ion removal from aqueous solution using chitosan-silica-g-AM/orange peel hydrogel composite*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022: p. 1-16.
137. Alfatah, T., E.M. Mistar, and M.D. Supardan, *Porous structure and adsorptive properties of activated carbon derived from Bambusa vulgaris striata by two-stage KOH/NaOH mixture activation for Hg<sup>2+</sup> removal*. Journal of Water Process Engineering, 2021. **43**: p. 102294.

138. Selvaraj, R., et al., *Adsorptive removal of tetracycline from aqueous solutions using magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/activated carbon prepared from Cynometra ramiflora fruit waste*. Chemosphere, 2023. **310**: p. 136892.
139. Nursiah, C., et al., *Adsorbent Characterization from Cocoa Shell Pyrolysis (Theobroma cacao L) and Its Application in Mercury Ion Reduction*. Journal of Ecological Engineering, 2023. **24**(6): p. 366-375.
140. Taer, E., et al., *The synthesis of activated carbon nanofiber electrode made from acacia leaves (Acacia mangium wild) as supercapacitors*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2020. **11**(2): p. 025007.
141. Grundgeiger, E., et al., *Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine*. Applied clay science, 2015. **105**: p. 252-258.
142. Puziy, A.M., et al., *Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin*. Carbon, 2005. **43**(14): p. 2857-2868.
143. Mermoud, F., et al., *Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles*. Fuel, 2006. **85**(10-11): p. 1473-1482.
144. Slasli, A., et al., *Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content*. Carbon, 2004. **42**(10): p. 1947-1952.
145. Manivannan, A., et al., *Microstructure, dangling bonds and impurities in activated carbons*. Carbon, 1999. **37**(11): p. 1741-1747.
146. Olu-Owolabi, B.I., P.N. Diagboya, and W.C. Ebaddan, *Mechanism of Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solution using a nonliving moss biomass*. Chemical Engineering Journal, 2012. **195**: p. 270-275.
147. Boehm, H.P. and W. Scholz, *Der „Verpuffungspunkt“ des Graphitoxids*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1965. **335**(1-2): p. 74-79.
148. Boehm, H.P., *Functional groups on the surfaces of solids*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1966. **5**(6): p. 533-544.
149. Boehm, H.P., *Chemical identification of surface groups*, in *Advances in catalysis*. 1966, Elsevier. p. 179-274.
150. Molina-Sabio, M., F. Caturla, and F. Rodriguez-Reinoso, *Influence of the atmosphere used in the carbonization of phosphoric acid impregnated peach stones*. Carbon, 1995. **8**(33): p. 1180-1182.
151. Tan, W., et al., *Humic acid protein complexation*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008. **72**(8): p. 2090-2099.
152. Gundogdu, A., et al., *Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **104**: p. 249-259.
153. Saifuddin M, N. and P. Kumaran, *Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal*. Electronic journal of Biotechnology, 2005. **8**(1): p. 43-53.
154. Baccar, R., et al., *Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **162**(2-3): p. 1522-1529.
155. Hang, P.T. and G. Brindley, *Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII)*. Clays and clay minerals, 1970. **18**: p. 203-212.
156. C837-09, A., *Standard test method for methylene blue index of clay*. 2014, ASTM Int. West Conshohocken.
157. Graham, J. and J. Quayle, *The preparation and hydrolysis of some esters of 2: 4: 6-triphenylbenzoic acid. Part I. Preparation of the esters*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1955: p. 3814-3817.
158. Chen, X., et al., *Activated carbon preparation with the addition of coke-making by-product—coke powder: Texture evolution and mechanism*. Journal of Cleaner Production, 2019. **237**: p. 117812.

159. Şahin, Ö. and C. Saka, *Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> in two-step pretreatment*. *Bioresource technology*, 2013. **136**: p. 163-168.
160. Kouadio, D.L., et al., *Adsorption du colorant textile Jaune 11 sur du charbon actif issu de la coque d'arachide*. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 2019. **26**(4): p. 1280-1292.
161. Ioannidou, O.A., et al., *Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption*. *Chemosphere*, 2010. **80**(11): p. 1328-1336.
162. Beltrame, K.K., et al., *Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2018. **147**: p. 64-71.
163. Bohli, T., et al., *Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases*. *Comptes rendus chimie*, 2015. **18**(1): p. 88-99.
164. Bouchelta, C., et al., *Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008. **82**(1): p. 70-77.
165. Benmahdi, F., et al., *An experimental study of dispersion of an interactive tracer in chemically heterogeneous medium at a column scale*. *Hydrological Processes*, 2020. **34**(20): p. 3932-3940.
166. Ma, X. and F. Ouyang, *Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation*. *Applied Surface Science*, 2013. **268**: p. 566-570.
167. Xu, Y., et al., *Straightforward fabrication of lignin-derived carbon-bridged graphitic carbon nitride for improved visible photocatalysis of tetracycline hydrochloride assisted by peroxymonosulfate activation*. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023. **6**(6): p. 197.
168. Shi, Y., et al., *In situ enhancing thermal and mechanical properties of novel green WPAI nanocomposite membrane via artificially cultivated biomass-based diatom frustules*. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023. **6**(1): p. 36.
169. Rehan, M., et al., *Development of multifunctional polyacrylonitrile/silver nanocomposite films: Antimicrobial activity, catalytic activity, electrical conductivity, UV protection and SERS-active sensor*. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020. **9**(4): p. 9380-9394.
170. Nada, A.A., et al., *Functionalization of MCM-41 with titanium oxynitride deposited via PECVD for enhanced removal of methylene blue*. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. **274**: p. 505-515.
171. Guo, Y. and D.A. Rockstraw, *Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation*. *Carbon*, 2006. **44**(8): p. 1464-1475.
172. Coates, J., *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 2000. **12**: p. 10815-10837.
173. Puziy, A., et al., *Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties*. *Carbon*, 2002. **40**(9): p. 1493-1505.
174. Bourbigot, S., et al., *Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system*. *Carbon*, 1995. **33**(3): p. 283-294.
175. Naeini, A.H., et al., *Synthesis, characterization and application of carboxymethyl cellulose, guar gum, and graphene oxide as novel composite adsorbents for removal of malachite green from aqueous solution*. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022: p. 1-15.
176. Boumaraf, R., et al., *Removal of the neutral dissolved organic matter from surface waters by activated carbon*. *Arabian Journal of Geosciences*, 2022. **15**(2): p. 151.
177. Ghorbani, F., et al., *Optimization and modeling of aqueous Cr (VI) adsorption onto activated carbon prepared from sugar beet bagasse agricultural waste by application of response surface methodology*. *Surfaces and Interfaces*, 2020. **18**: p. 100444.
178. Ellass, K., et al., *Removal of methylene blue from aqueous solution using ghassoul a low-cost adsorbent*. 2010.

179. Abbaz, M., et al., *Élimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère*. J. Mater. Environ. Sci, 2014. **5**: p. 2418-2425.
180. Dönmez, G. and Z. Aksu, *Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by Dunaliella species*. Process biochemistry, 2002. **38**(5): p. 751-762.
181. Gupta, V.K., et al., *Preparation of bio-based porous carbon by microwave assisted phosphoric acid activation and its use for adsorption of Cr (VI)*. Journal of colloid and interface science, 2013. **401**: p. 125-132.
182. Prajapati, A.K., S. Das, and M.K. Mondal, *Exhaustive studies on toxic Cr (VI) removal mechanism from aqueous solution using activated carbon of Aloe vera waste leaves*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **307**: p. 112956.
183. El Nemr, A., *Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **161**(1): p. 132-141.
184. El Nemr, A., et al., *Microporous nano-activated carbon type I derived from orange peel and its application for Cr (VI) removal from aquatic environment*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2020: p. 1-19.
185. Ma, H., et al., *Removal of chromium (VI) from water by porous carbon derived from corn straw: Influencing factors, regeneration and mechanism*. Journal of Hazardous Materials, 2019. **369**: p. 550-560.
186. Loulidi, I., et al., *Comparative Study on Adsorption of Crystal Violet and Chromium (VI) by Activated Carbon Derived from Spent Coffee Grounds*. Applied Sciences, 2023. **13**(2): p. 985.
187. Karthikeyan, T., S. Rajgopal, and L.R. Miranda, *Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon*. Journal of hazardous materials, 2005. **124**(1-3): p. 192-199.
188. Trostová, S., et al., *Characterization of surface chemical modified carbon nano-particles*. Materials letters, 2013. **102**: p. 83-86.
189. Shen, J., et al., *Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **464**(1-2): p. 151-156.
190. Xu, P., et al., *Adsorption of Pb (II) by iron oxide nanoparticles immobilized Phanerochaete chrysosporium: equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanisms analysis*. Chemical Engineering Journal, 2012. **203**: p. 423-431.
191. Akar, T., et al., *Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of Thuja orientalis: estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters*. Bioresource technology, 2008. **99**(8): p. 3057-3065.
192. Newcombe, G. and M. Drikas, *Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects*. Carbon, 1997. **35**(9): p. 1239-1250.
193. Newcombe, G., et al., *Adsorption onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic interactions*. Water supply, 1996. **14**(2): p. 129-144.
194. Bekçi, Z., Y. Seki, and M.K. Yurdakoç, *Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF*. Journal of hazardous materials, 2006. **133**(1-3): p. 233-242.
195. Juang, R., F. Wu, and R. Tseng, *The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions*. Environmental Technology, 1997. **18**(5): p. 525-531.
196. Ay, Ç.Ö., et al., *Characterization of Punica granatum L. peels and quantitatively determination of its biosorption behavior towards lead (II) ions and Acid Blue 40*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012. **100**: p. 197-204.
197. Muhammad, A., A.U.H.A. Shah, and S. Bilal, *Comparative study of the adsorption of Acid Blue 40 on polyaniline, magnetic oxide and their composites: Synthesis, characterization and application*. Materials, 2019. **12**(18): p. 2854.

198. Özacar, M. and İ.A. Şengil, *Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by calcined alunite and granular activated carbon*. *Adsorption*, 2002. **8**: p. 301-308.

## **Résumé**

Le chrome hexavalent (Cr (VI)) est une forme hydrosoluble et hautement toxique de composé de chrome qui est reconnu comme cancérigène et peut entraîner divers problèmes de santé. Les colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux usées, ne sont pas biodégradables, et une fois rejetés provoquent une altération du milieu aquatique. Cette recherche étudie l'utilisation du charbon actif (CA) dérivé des feuilles de *Ficus carica* pour l'élimination du Cr (VI) et d'AB-40 de l'eau. L'effet du taux d'imprégnation sur la caractérisation

et les performances des charbons actifs (CA-30, CA-60, CA-100, CA-150 et CA-200) pour éliminer le Cr (VI) et d'AB-40 a été étudié. Les propriétés physicochimiques et texturales des charbons actifs (CAs) produits ont été caractérisées à l'aide de diverses analyses, notamment DRX, MEB-EDX, ATG, IRTF, indice d'iode, indice de bleu de méthylène, pH de point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) et titrage de Boehm. Il a été constaté que les CAs (CA-30, CA-60 et CA-100) préparés sont essentiellement microporeux avec certain de mésoporosité pour le CA-100 qui possède une surface spécifique de  $683,75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et un volume de pores de  $0,468. \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . En plus du CA-200 principalement mésoporeux d'une surface spécifique de  $423,22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et d'un volume poreux de  $0,705 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Il a été déterminé qu'une forte imprégnation favorise la formation de mésopores et conduit à l'obtention d'une surface spécifique relativement élevée. La caractérisation de chimie de surface des CAs préparés à  $600^\circ\text{C}$  a montré une légère acidité confirmée par les valeurs des  $pH_{PZC}$ , ceci est attribuée à la teneur des groupes fonctionnels acides, qui sont principalement composés de groupes lactoniques et phénoliques. Il est remarqué que lorsque le taux d'imprégnation augmente de 30 % à 200 %, la teneur en oxygène augmente de 20,8 % pour CA-30 à 47,1 % pour CA-200, elle est confirmée par les valeurs des pH obtenues. Ces résultats mettent en évidence la nature légèrement acide des charbons actifs préparés.

Il a été constaté que le CA-100 imprégné à un rapport ( $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{biomasse}$ ) de 100 % indique une élimination très efficace du Cr (VI) par contre le CA-200 imprégné à un rapport ( $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{biomasse}$ ) de 200 % indique une élimination très efficace d'AB-40. Les CAs préparés ont été modifiés avec de l'éthylènediamine (EDA) pour améliorer leurs performances. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption des CAs modifiés a montré une amélioration significative par rapport aux CAs non modifiés. Les capacités maximales d'adsorption pour l'élimination du Cr (VI) pour le CA-100 et sa forme modifiée sont respectivement de 155,22 et 203,25 mg/g, comme déterminé par l'isotherme de Langmuir par contre les capacités maximales d'adsorption pour l'élimination d'AB-40 pour le CA-200 et sa forme modifiée sont respectivement de 357,14 et 625 mg/g, comme déterminé également par l'isotherme de Langmuir. Les résultats de cette étude confirment que l'EDA peut être utilisée pour améliorer l'efficacité du charbon actif (CA) dérivé des feuilles de *Ficus carica* pour éliminer le Cr (VI) et l'AB-40 de l'eau. De plus, les images MEB et l'analyse des spectres IR TF ont confirmé avec succès les modifications de surface notamment des pics qui ont fourni une preuve concluante de la modification chimique des CAs préparé avec l'EDA.

Les études des isothermes ont montré que l'adsorption de Cr (VI) et d'AB-40 est monomoléculaire sur des surfaces homogènes de CAs et CA-EDAs.

***Mots clés :*** Charbon actif modifié ; activation chimique; Feuilles de Ficus Carica ; Adsorption ; Polluants (Cr (VI) et AB-40) ; Éthylènediamine.

### **Abstract**

Hexavalent chromium (Cr(VI)) is a water-soluble and highly toxic form of chromium compound recognized as a carcinogen and can cause various health problems. Synthetic dyes are both toxic and responsible for coloring wastewater, are not biodegradable, and once discharged, cause alterations to the aquatic environment. This research studies the use of activated carbon (AC) derived from Ficus carica leaves for the removal of Cr(VI) and AB-40 from water. The effect of impregnation rate on the characterization and performance of activated carbons (AC-30, AC-60,

AC-100, AC-150, and AC-200) for removing Cr(VI) and AB-40 was investigated. The physicochemical and textural properties of the produced activated carbons (ACs) were characterized using various analyses, including XRD, SEM-EDX, TGA, FTIR, iodine index, methylene blue index, point of zero charge ( $pH_{PZC}$ ), and Boehm titration. It was found that the prepared ACs (AC-30, AC-60, and AC-100) are primarily microporous with some mesoporosity for AC-100, which has a specific surface area of 683.75 m<sup>2</sup>/g and a pore volume of 0.468 cm<sup>3</sup>/g. Additionally, AC-200 is mainly mesoporous with a specific surface area of 423.22 m<sup>2</sup>/g and a pore volume of 0.705 cm<sup>3</sup>/g. It was determined that high impregnation favors the formation of mesopores and leads to a relatively high specific surface area. Surface chemistry characterization of the ACs prepared at 600°C showed slight acidity confirmed by the  $pH_{PZC}$  values, attributed to the acidic functional groups content, mainly composed of lactonic and phenolic groups. It was noted that as the impregnation rate increases from 30% to 200%, the oxygen content increases from 20.8% for AC-30 to 47.1% for AC-200, confirmed by the obtained pH values. These results highlight the slightly acidic nature of the prepared activated carbons.

It was found that AC-100 impregnated at a (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/biomass) ratio of 100% shows very effective removal of Cr(VI), while AC-200 impregnated at a (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/biomass) ratio of 200% shows very effective removal of AB-40. The prepared ACs were modified with ethylenediamine (EDA) to enhance their performance. The results show that the adsorption capacity of the modified ACs showed a significant improvement compared to the unmodified ACs. The maximum adsorption capacities for the removal of Cr(VI) for AC-100 and its modified form are 155.22 and 203.25 mg/g, respectively, as determined by the Langmuir isotherm. On the other hand, the maximum adsorption capacities for the removal of AB-40 for AC-200 and its modified form are 357.14 and 625 mg/g, respectively, also as determined by the Langmuir isotherm. The results of this study confirm that EDA can be used to enhance the efficiency of activated carbon (AC) derived from *Ficus carica* leaves for removing Cr(VI) and AB-40 from water. Furthermore, SEM images and FTIR spectral analysis successfully confirmed surface modifications, especially peaks that provided conclusive evidence of the chemical modification of ACs prepared with EDA.

Isotherm studies showed that the adsorption of Cr(VI) and AB-40 is monolayer on homogeneous surfaces of ACs and AC-EDAs.

**Keywords:** Modified activated carbon; Chemical activation; Ficus Carica leaves; Adsorption; Pollutants (Cr(VI) and AB-40); Ethylenediamine.

ملخص

يعتبر الكروم السداسي التكافؤ (Cr (VI)) شكلاً قابلاً للذوبان في الماء وساماً للغاية من مركبات الكروم، وهو معروف بأنه مادة مسرطنة ويمكن أن يؤدي إلى مشاكل صحية متنوعة. الأصباغ الاصطناعية سامة ومسؤولة عن تلويين مياه الصرف الصحي، وهي غير قابلة للتحلل البيولوجي، وعند إطلاقها تتسبب في تغيير البيئة المائية. تدرس هذه البحثية استخدام الفحم النشط (CA) المشتق من أوراق التين (*Ficus carica*) لإزالة Cr (VI) و AB-40 من الماء. تم دراسة تأثير معدل التشريب على خصائص وأداء الفحم النشط (CA-150, CA-100, CA-60, CA-30, و CA-200) لإزالة Cr (VI) و AB-40. تم تصنيف الخصائص الفيزيائية والكيميائية والنسجية للفحم النشط (CAS) المنتج باستخدام تحليلات متنوعة بما في ذلك DRX, MEB-EDX, ATG, IRTF, مؤشر اليود، مؤشر الميثيلين الأزرق، نقطة الشحنة الصفرية (pHPZC) ومعايرة Boehm. وجد أن الفحم النشط (CA-30, CA-60 و CA-100) المحضرين هم بشكل أساسي ميكرو-مسامي مع بعض الميزومسامي لـ CA-100 الذي يمتلك سطحاً نوعياً يبلغ 683.75 م<sup>2</sup>/جرام وحجم مسام يبلغ 0.468 سم<sup>3</sup>/جرام. بالإضافة إلى CA-200 الذي هو في الأساس ميزومسامي بسطح نوعي يبلغ 423.22 م<sup>2</sup>/جرام وحجم مسام يبلغ 0.705 سم<sup>3</sup>/جرام. تم تحديد أن التشريب العالي يعزز تكوين الميزومسامي ويؤدي إلى الحصول على سطح نوعي مرتفع نسبياً. أظهرت تصنيفات كيمياء السطح للفحم النشط المحضر عند 600 درجة مئوية حموضة طفيفة أكدت بواسطة قيم pHPZC، وهذا يعزى إلى محتوى المجموعات الوظيفية الحمضية، التي تتكون بشكل رئيسي من مجموعات اللاكتونية والفينولية. لوحظ أنه عند زيادة معدل التشريب من 30% إلى 200%، تزداد نسبة الأكسجين من 20.8% لـ CA-30 إلى 47.1% لـ CA-200، وهذا مؤكد بواسطة قيم pH المحصل عليها. تبرز هذه النتائج الطبيعة الحمضية الطفيفة للفحم النشط المحضر. تم العثور على أن CA-100 المشرب بنسبة (كتلة H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/الكتلة الحيوية) 100% يظهر إزالة فعالة جداً لـ Cr (VI) في حين أن CA-200 المشرب بنسبة (كتلة H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/الكتلة الحيوية) 200% يظهر إزالة فعالة جداً لـ AB-40. تم تعديل الفحم النشط المحضر بإضافة إيثيلين ديامين (EDA) لتحسين أدائه. أظهرت النتائج أن قدرة الامتزاز للفحم النشط المعدل قد أظهرت تحسناً كبيراً مقارنة بالفحم النشط غير المعدل. قدرات الامتزاز القصوى لإزالة Cr(VI) لـ CA-100 وشكله المعدل كانت 155.22 و 203.25 ملغ/غ على التوالي، كما حددها نموذج لانجموير للامتزاز، بينما كانت قدرات الامتزاز القصوى لإزالة AB-40 لـ CA-200 وشكله المعدل 357.14 و 625 ملغ/غ على التوالي، كما حددها أيضاً نموذج لانجموير للامتزاز. تؤكد نتائج هذه الدراسة أن EDA يمكن استخدامها لتحسين كفاءة الفحم النشط (CA) المشتق من أوراق التين (*Ficus carica*) لإزالة Cr (VI) و AB-40 من الماء. بالإضافة إلى ذلك، أكدت صور MEB وتحليل أطياف IRTF بنجاح التعديلات السطحية وخاصة القمم التي قدمت دليلاً قاطعاً على التعديل الكيميائي للفحم النشط المحضر مع EDA. أظهرت دراسات الأيزوثيرمات أن امتزاز Cr (VI) و AB-40 هو امتزاز أحادي الطبقة على أسطح متجانسة من CAS و CA-EDAs.

الكلمات المفتاحية: الفحم النشط المعدل؛ التنشيط الكيميائي؛ أوراق التين (*Ficus carica*)؛ الامتزاز؛ الملوثات (Cr (VI) و AB-40)؛ إيثيلين ديامين.